Zur
Kenntnis des Anthranils und Benzamids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

am 16. November 1902

von

Otto L. Buhlmann

aus Berlin.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Zur

Kenntnis des Anthranils und Benzamids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

am 16. November 1902

von

Otto L. Buhlmann

aus Berlin.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Meinen lieben Eltern

dankbar zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0048

Inhaltsübersicht.

Seite

A) Zur Kenntnis des Anthranils.

I. Einleitung 9

II. Theoretischer Teil 20

III. Experimenteller Teil 54

1. Zur Darstellung des Anthranils 54

2. Anthranil und Hydroxylamin 55

a) o-Amidobenzaldoxim 55

b) o-Hydroxylaminobenzaldoxim 58

α) Spaltung 59

β) Kondensation mit Benzaldehyd . . . 59

γ) -o-Azoxybenzaldoxim 60

δ) Energische Reduktion mit Al.-Amalgam . 62

3. Anthranil und Hydrazinhydrat 63

a) Spaltung 64

b) Kondensation mit Benzaldehyd 65

α) mit 1 Molekül 65

β) mit 2 Molekülen 66

4. Anthranil und Phenylhydrazin 67

a) Erhitzen mit Eisessig 69

b) Acetylierung des entstandenen o-Amidobenzalphenylhydrazons (und Identificierung) 69

5. Benzoylanthranilsäureanhydrid 70

a) Darstellung

α) aus Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in Pyridin 70

β) direkt aus Anthranilsäure mit Benzoylchlorid 71

b) Reaktionen des Benzoylanthranilsäureanhydrids

α) mit Phenylhydrazin (und Identificierung) . 72

β) mit Hydrazin (und Identificierung) . . . 74

6. Anthranil und Anilin 75

7. Reduktion des Anthranils mit Aluminiumamalgam . . 78

8. Reduktion des o-Nitrobenzaldehyd mit Aluminiumamalgam 79

9. Anthranil über Zinkstaub destilliert 80

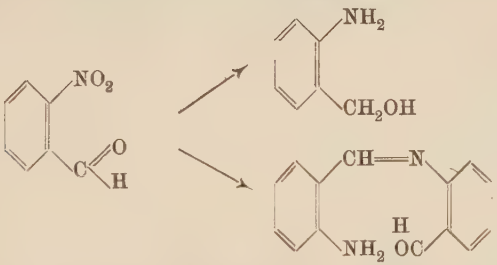
10. Anthranil und Phosphorhalogenide 83

B) Zur Kenntnis des Benzamids
I. Einleitung und Theoretischer Teil 87
II. Experimenteller Teil 103
1. Darstellung des Benzamidacetylphenylhydrazins
a) aus Benzamid, Phenylhydrazin und verdünnter Essigsäure 103
b) aus Benzamid und Acetylphenylhydrazin
α) mit verdünnter Essigsäure 105
β) beim Schmelzen 105
2. Spaltung des Benzamidacetylphenylhydrazins . . 106
a) mit 20proz. Salzsäure in der Wärme . . . 106
b) durch konzentrierte Säuren in der Kälte . . 107
c) durch Acetylchlorid in Chloroform 107
d) durch Alkalien in der Wärme 108
3. Benzamid und Phenylhydrazin-p-Sulfosäure . . . 109
4. Salicylamid-Acetylphenylhydrazin (?) 110
5. Thiobenzamid-Acetylphenylhydrazin (?) 111

Zur Kenntnis des Anthranils.

Einleitung.

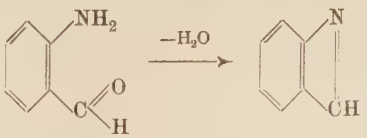
Bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehydes mit Zink und Salzsäure erhält man nach den Beobachtungen von Friedländer und Wleügel[1]) je nach der Art der Einwirkung o-Amidobenzylalkohol oder eine amorphe Verbindung, welche die Genannten als „kondensierten o-Amidobenzaldehyd" ansprechen:



kondensierter o-Amidobenzaldehyd[2])

Läfst man dagegen Zinkstaub und Ammoniak, Zinnchlorür oder vor allem Zinn und Eisessig auf o-Nitrobenzaldehyd einwirken, so kommt man — in letzterem Falle glatt — zu einem Körper, der wegen seines leichten Überganges durch Alkalien in die um ein Molekül Wasser reichere Anthranilsäure von seinen Entdeckern anfänglich für das Anhydrid dieser Säure gehalten wurde und daher den Namen „Anthranil" erhielt.

Schon zwei Jahre vor jenen Forschern hatte Rudolph[3]) durch Einwirkung von Zinn und Eisessig auf die neben festem m-Nitrobenzaldehyd entstehenden öligen Nitrierungsprodukte des Benzaldehydes angeblich eine Base erhalten, welche nach der Analyse ihres in farblosen Blättchen kristallisierenden salzsauren Salzes die Zusammensetzung C_7H_5N besitzen sollte. Auf Grund der (nicht veröffentlichten) Analysendaten gab Rudolph der freien Base die Konstitutionsformel eines Anhydro-o-Amidobenzaldehydes:



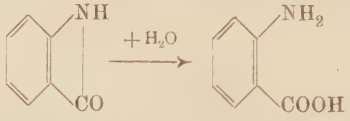
1) Ber. 15, 2105, 2572 [1882].

2) Nach Friedländer und Göhring: Ber. 17, 459 [1884].

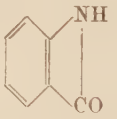
3) Ber. 13, 310 [1880], vgl. auch Friedländer und Henriques, Ber. 14, 2801 [1881].

Allein aus den von Friedländer und Wleügel[1]) unternommenen Versuchen ging hervor, dafs der beim Reduzieren reinen o-Nitrobenzaldehydes mit Zinn und Eisessig entstehenden Verbindung weder die Zusammensetzung noch Eigenschaften einer Base C_7H_5N zukomme. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wiesen mit Bestimmtheit auf die Bruttoformel C_7H_5NO; die Löslichkeit in konzentrierten Mineralsäuren dokumentierte zwar noch Basicität, doch war sie so herabgesetzt, dafs selbst durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die ätherische Lösung von „Anthranil" kein beständiges Salz isoliert werden konnte.

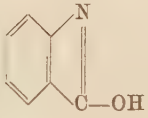
Friedländer und Wleügel schrieben nun dem Anthranil zunächst auf Grund seines vorher erwähnten leichten Überganges durch Wasseraufnahme in Anthranilsäure die Formel eines inneren Anhydrides zu im Sinne der Atomgruppierung:



ohne vorerst zu entscheiden, ob die Lactam- (I)



oder Lactimformel (II)



zu bevorzugen sei.

Die Untersuchungen Friedländers[2]) über die Reduktion des o-Nitrobenzaldehydes mit Ferrosulfat und Ammoniak zu o-Amidobenzaldehyd, sowie seine Beobachtungen im Verein mit Henriques[3]), sowie mit Wleügel[4]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Anthranil brachten sehr bald einige Anhaltspunkte, die einen vorläufigen Schlufs auf die wahrscheinliche Konstitution des Anthranils erlaubten. Friedländer[5]) fand nämlich bei der Einwirkung

1) Ber. 15, 2105 [1882].

2) Ber. 15, 2572 [1882]; ferner Friedländer und Göhring: Ber., 17, 456 [1884].

3) Ber. 15, 2108 [1882]

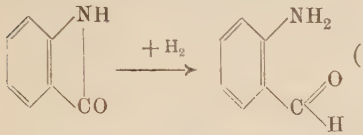
4) Ber. 16, 2229 [1883].

5) Ber. 15, 2572 [1882].

von Ferrosulfat und Ammoniak auf o-Nitrobenzaldehyd, dafs bei der Anwendung berechneter Mengen Reduktionsmittels fast ausschliefslich Anthranil entsteht, welches aber bei weiterem Zusatz des ersteren sehr glatt in o-Amidobenzaldehyd überführbar sei.

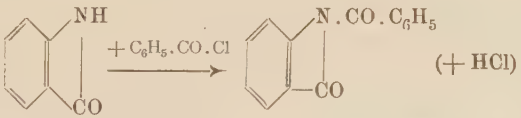
Der (kondensierte) o-Amidobenzaldehyd bildete sich, als Anthranil in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert wurde.

Diese Vorgänge lassen sich in einfacher Weise nur mit der Lactamformel (I) erklären: Unter gleichzeitiger Aufnahme zweier Wasserstoffatome wird die Kohlenstoff-Stickstoffbindung gesprengt, und es entsteht o-Amidobenzaldehyd:

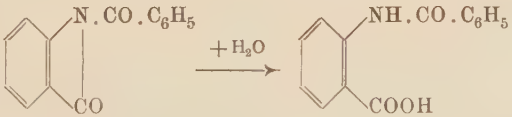


(beziehungsweise Kondensationsprodukt zweier Moleküle).

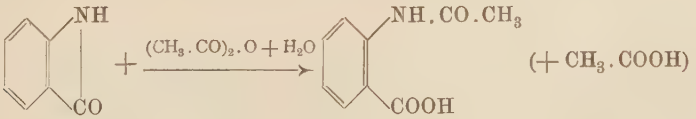
Andererseits zeigte sich wieder die nahe Verwandtschaft des Anthranils zur Anthranilsäure beim Erhitzen mit Benzoylchlorid, wobei Benzoylanthranil entstand,



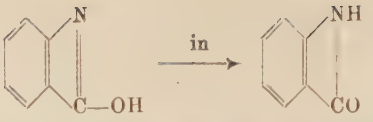
das sich durch einen charakteristischen leichten Übergang in die zugehörige Säure z. B. schon bei längerem Kochen mit verdünntem Alkohol auszeichnete:



Noch deutlicher trat diese Tendenz des Anthranils beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eingiefsen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser zu Tage, wobei sofort die Aufspaltung zu Acetylanthranilsäure erfolgte:



Diese Reaktionen lassen sich nach der Lactimform (II) nur erklären, wenn man die Annahme macht, dafs der eigentlichen Reaktion eine Atomverschiebung im Molekül von



vorangehe. Analogien für eine solche intramolekulare Umlagerung sahen damals Friedländer und Henriques in der leichten Umwandlung von

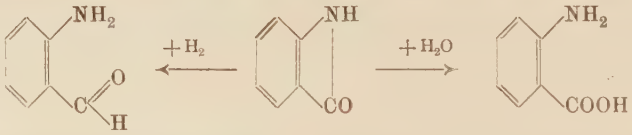
Isatin in Pseudoisatin

und im Hydrocarbostyril, welches die Neigung besitzt, sehr leicht

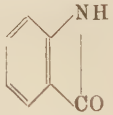
aus der Lactim- in die Lactamform

der o-Amidohydrozimmtsäure überzugehen.

Dagegen brachte Formel I (Lactamform) die nahen Beziehungen des Anthranils einerseits zum o-Amidobenzaldehyd, andererseits zur Anthranilsäure in einfachster und klarster Weise zum Ausdruck:



Deshalb entschied sich Friedländer[1]) — in Gemeinschaft mit S. Wleügel — zunächst für die Carbonimidformel des Anthranils, wonach dasselbe als Lactam der Anthranilsäure zu betrachten ist:

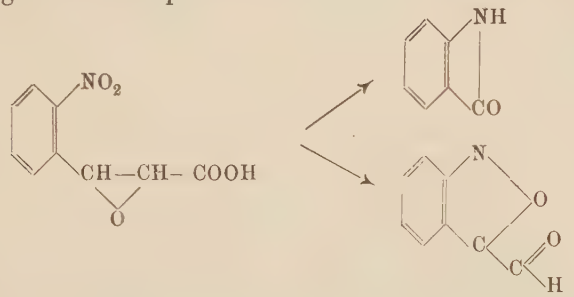


Diese Annahme legte ihm aber den Gedanken nahe, es müfste die Anhydrisierung der Anthranilsäure zu einer Verbindung führen, die entweder identisch oder isomer mit Anthranil sein mufste. Dahin zielende Versuche Friedländers im Verein mit Henriques[2]) blieben

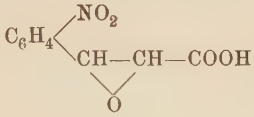
1) Ber. 16, 2227 [1883].
2) Ber. 15, 2109 [1882].

jedoch erfolglos, und es schien dieses Ergebnis gegen die Lactamform zu sprechen.

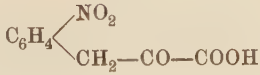
Durch die Studien über die Konstitution und das Verhalten des Anthroxanaldehydes und der Anthroxansäure, welche Schillinger und Wleügel[1]) auf Veranlassung v. Baeyers angestellt hatten, wurde die Aufmerksamkeit abermals auf die Konstitution des Anthranils gelenkt. Die genannten Forscher fanden nämlich, dafs bei der Darstellung des Anthroxanaldehydes aus o-Nitrophenyloxyacrylsäure durch Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade Anthranil als Nebenprodukt auftrete und schlossen daraus auf einen nahen Zusammenhang beider Körper:



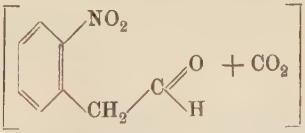
Wie diese Bildung in ihre einzelnen Phasen zu zerlegen ist, läfst sich nicht genau erkennen; nach der Ansicht Schillingers und Wleügels entsteht wahrscheinlich aus o-Nitrophenyloxyacrylsäure



resp. deren isomeren Form:

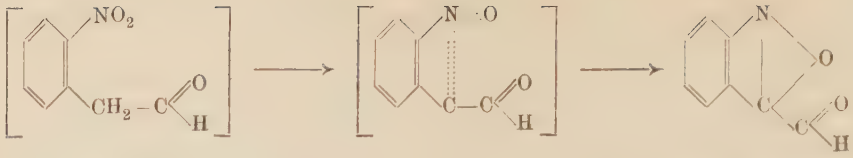


durch Kohlensäureverlust zuerst o-Nitrophenylessigsäurealdehyd:



der durch intramolekulare Wasserabspaltung in Anthroxanaldehyd übergeht:

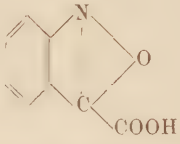
1) Ber. 16, 2222 [1883].



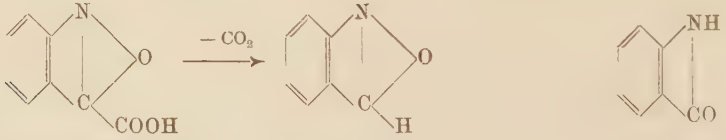
Anthroxanaldehyd.

Die gleichzeitige Bildung von Anthranil als Nebenprodukt würde dann auf eine weitergehende Zersetzung des Aldehydes zurückzuführen sein.

Durch Oxydation mit Permanganat liefs sich Anthroxanaldehyd in die zugehörige Anthroxancarbonsäure überführen, für die Schillinger und Wleügel demgemäfs mit grofser Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel:



aufstellten. Daraus mufste durch Kohlensäureabspaltung das ihr zu Grunde liegende freie Anthroxan oder statt seiner durch gleichzeitige intramolekulare Atomverschiebung das mit Anthroxan isomere Anthranil darstellbar sein. Es wurde daher von Friedländer[1]), der auf Grund dieser Beobachtungen zusammen mit Wleügel abermals die Formel des Anthranils diskutierte, die Konstitution des hypothetischen Anthroxans



Anthroxankarbonsäure (hypothet.) Anthroxan isomer mit Anthranil

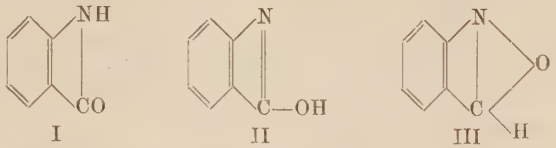
als Formel III für Anthranil in betracht gezogen.

Indes alle in der geplanten Richtung angestellten Versuche führten zu negativen Resultaten. Denn sowohl beim Erhitzen der Anthroxancarbonsäure mit Wasser auf 200° wie durch Destillation mit Kalk entstand infolge weitergehender Zersetzung weder Anthroxan noch Anthranil.

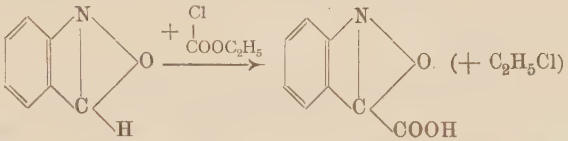
Zur Aufklärung dieses unerwarteten Resultates beschritten Friedländer und Wleügel in umgekehrter Richtung den Weg, der von der Anthroxancarbonsäure aus zum Anthranil führen sollte,

1) Ber. 16, 2227—2229 [1883].

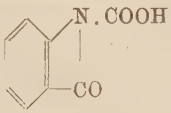
indem sie versuchten, erstere aus Anthranil zu synthetisieren. Dazu konnte nach ihrer Meinung von den nunmehr drei in betracht kommenden Formeln desselben:



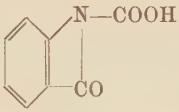
nur die letzte (III) die Bildung einer Anthroxancarbonsäure mit Chlorkohlensäureester erwarten lassen:



während nach der Carbonimidform (I) eine isomere denkbar war:



Aber der Versuch ergab, dafs Chlorkohlensäureester erst im Einschlufsrohr bei höherer Temperatur (120°) auf Anthranil einwirke, aber nicht unter Bildung der erwarteten Anthroxancarbonsäure, sondern einer mit ihr isomeren, als „Anthranilcarbonsäure“ bezeichneten Verbindung, für die Friedländer und Wleügel folgende Konstitutionsformel

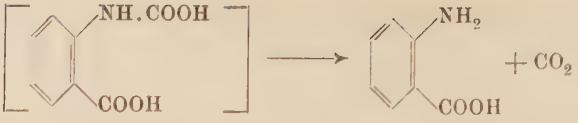


wahrscheinlich machten.

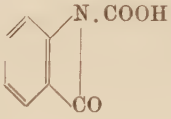
Sie begründeten diese Anschauung mit der leichten Aufspaltbarkeit der Anthranilcarbonsäure schon bei kurzem Stehen mit Natronlauge unter Kohlendioxydverlust zu Anthranilsäure, ein Vorgang, der nach ihrer Meinung in zwei Phasen verlaufen sollte. Zunächst findet eine Addition von Wasser an

(hypothet.) Phenylcarbamincarbonsäure

d. h. zu einer N-carboxylierten Anthranilsäure, die aber sehr leicht in Anthranilsäure und Kohlendioxyd zerfällt:

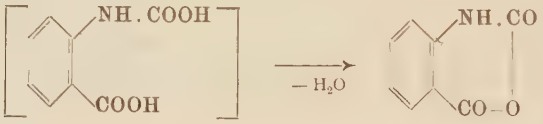


Auffallenderweise aber wurde beim Erhitzen der Anthranilcarbonsäure (unter Kohlensäureabspaltung) kein Anthranil zurückgebildet, wie es in Übereinstimmung mit der Formel



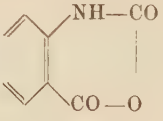
zu erwarten gewesen wäre.

Da zeigten die eingehenden Untersuchungen von E. v. Meyer und Bellmann[1])-Dorsch[2])-Panotovic[3]) und Schmidt[4]), dafs Anthranilcarbonsäure mit der von Kolbe[5]) durch Oxydation von Isatin mit Chromsäure erhaltenen Isatosäure identisch sei, deren Konstitution späterhin in den Arbeiten von Niementowski und Rozański[6]) und zehn Jahre später von Erdmann[7]) einwandsfrei als Anhydrid der am Stickstoff carboxylierten o-Amidobenzoësäure:



festgestellt wurde.

Erstere erhielten nämlich bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorkohlensäureäther auf Anthranilsäure ebenfalls Isatosäure, deren Bildung nur in der Formel

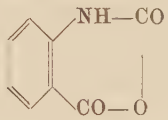


die wahrscheinlichste Erklärung fand.

---

1) Journ. prakt. Chemie 30, 484 [1884]; 33. 18 [1886].
2) „ „ „ 33, 32 [1886].
3) „ „ „ 33, 57 [1886].
4) „ „ „ 36, 370 [1887].
5) „ „ „ 30, 124, 467 [1884].
6) Ber. 22, 1672 [1889].
7) Ber. 32, 2160 [1899].

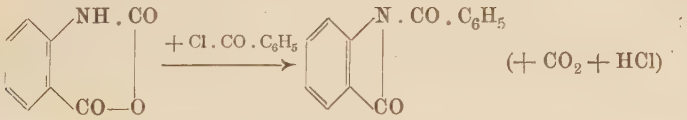
Erdmann bestätigte auf einfachere Weise ihre leichte Darstellbarkeit aus Anthranilsäure, indem er schon beim Einleiten von Phosgen in die wässerige Lösung von anthranilsaurem Natrium glatt Isatosäure erhielt, und wies durch vergleichende Untersuchung einwandfrei nach, dafs die von ihm erhaltene Säure, der er auf Grund der Formel:



den Namen Isatosäureanhydrid beilegte, sowohl mit der von Niementowski und Rozański aus Anthranilsäure, wie mit der von Friedländer und Wleügel[1]) aus Anthranil und Chlorkohlensäureäther dargestellten Anthranilcarbonsäure identisch sei.

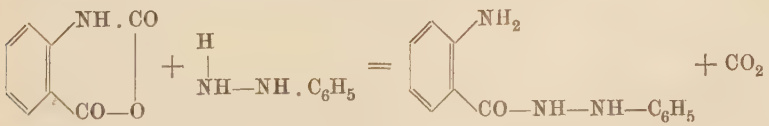
Es sprach also der eigenartige Verlauf dieses Versuches, die Anthroxancarbonsäure zu synthetisieren, ebenfalls für die Lactamformel des Anthranils, da durch die Untersuchungen E. v. Meyers und seiner Schüler[2]) gezeigt worden war, dafs Isatosäureanhydrid durch mancherlei Reaktionen sehr leicht unter Kohlensäureverlust in Anthranilsäure resp. deren Derivate übergehe.

So erhielten Meyer und Bellmann[4]) beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid mit Benzoylchlorid unter Abspaltung von Kohlensäure Benzoylanthranil:



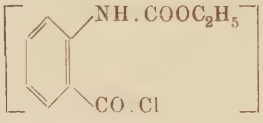
das mit dem von Friedländer und Wleügel[3]) aus Anthranil erhaltenen identisch war.

Dieselben Forscher[4]) zeigten, dafs kochende, alkoholische Lösungen von Phenylhydrazin und Isatosäureanhydrid mit einander glatt unter Bildung von Anthranilsäurephenylhydrazid reagieren:

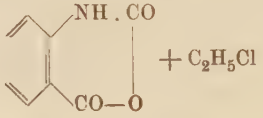


1) Ber. 16, 2227—2229 [1883].
2) Journ. prakt. Chem. 33, 18—75 [1886].
3) Ber. 16, 2227 [1883].
4) E. v. Meyer und Bellmann, Journ. prakt. Chem. 33, 18 [1886].

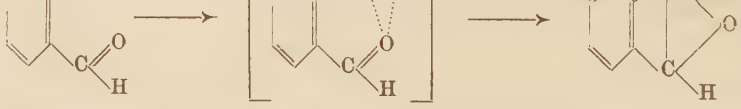
Auf Grund dieser Resultate schlofs sich daher Erdmann[1]) den Anschauungen Friedländers und Wleügels an, dem Anthranil die Formel einer Anhydroanthranilsäure zuzuschreiben mit der Begründung, dafs die Formel III den leichten Übergang in Anthranilsäure sowie die glatte Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatomes durch Säureradikale nicht einfach genug erkläre. So führte er die Bildung des Isatosäureanhydrides aus Anthranil mit Chlorkohlensäureester unter Zugrundelegung der Lactamform in ganz plausibler Weise zurück auf eine intermediäre Anlagerung des Esters an Anthranil zu einem Additionsprodukt folgender Form:



aus dem alsdann durch Chloräthylabspaltung der Ring des Isatosäureanhydrides gebildet werde:



Inzwischen hatten aber gleichzeitig Wohl[2]) und unabhängig von ihm Bamberger[3]) bei dem Studium der Reduktion aromatischer Nitrokörper die Bildung und Darstellung des Phenylhydroxylamins aus Nitrobenzol in neutraler Lösung mit Zinkstaub gelehrt. Damit war der Anschauung über die Konstitution des Anthranils neues Material geboten. Denn nach den Beobachtungen von Friedländer und Schreiber[4]) entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub allein ebenfalls glatt Anthranil; es war daher weit wahrscheinlicher, dafs in ihm ein o-Hydroxylaminobenzaldehyd vorliege, der durch Wasserverlust in die ringförmige Atomgruppierung übergegangen war:



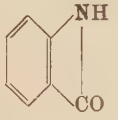
Demgemäfs mufste bei der Bildung des Anthranils zunächst eine Reduktion der Nitrogruppe zum Hydroxylaminrest stattgefunden haben

1) Ber. 32, 2162 [1899].
2) Ber. 27, 1432 [1894].
3) Ber. 27, 1347 [1894].
4) Ber. 28, 1382 [1895].

und alsdann durch intermediäre Kondensation der Aldehydgruppe mit dem —NHOH in o-Stellung die Herstellung des doppelten Ringgebildes erfolgt sein, ein Vorgang, der aus den von Wohl wie von Bamberger gemachten Beobachtungen durchaus wahrscheinlich war.

Daraus folgerten Friedländer und Schreiber[1]) für die Konstitutionsfrage des Anthranils, dafs ihm die Formel III mit gröfster Wahrscheinlichkeit zukomme, „ohne übrigens angesichts der offenbar sehr labilen Lagerung der Atome grofses Gewicht darauf zu legen".

Entgegen dieser Anschauung hielt Erdmann dennoch die Lactamformel



aufrecht, mit der Begründung, dafs Anthranil gegen Mineralsäuren beständig sei, was nicht der Fall sein durfte, wenn es ein Phenylhydroxylaminabkömmling war. Aus dem Umstande, dafs es aus der Anthranilsäure durch Wasserabspaltung nicht erhalten werden konnte, schien ihm nichts anderes zu folgen, als dafs die Neigung zur Bildung eines viergliedrigen Ringes (aus drei C und einem N) nicht grofs ist.

1) Ber. 28, 1382 [1895].

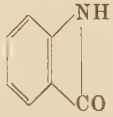
Theoretischer Teil.

Trotzdem aus den Friedländer'schen Argumenten für die Formel III im Anthranil verkappte Aldehydnatur zu erwarten war, sprach doch das allgemeine Verhalten desselben als Anhydrid der Anthranilsäure — wie es sich besonders in dem leichten Übergang schon mit verdünnten Alkalien in Anthranilsäure dokumentierte — weit mehr für die von Erdmann verteidigte Carbonimidform.

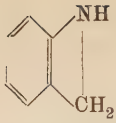
Unter Zugrundelegung dieser Ansicht begann ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Einhorn die Reaktionsfähigkeit des Anthranils einem genaueren Studium zu unterziehen.

War Erdmanns Anschauung richtig, so liefs sich voraussehen, dafs Anthranil ein dem Isatin analoges Verhalten vor allem in Bezug auf die Carbonylgruppe zeigen werde, vorausgesetzt, dafs in ihm der Kohlenstoff-Stickstoff-Vierring von einer dem Isatin-Fünfring ähnlichen Beständigkeit sein werde. Dies war aber ohne weiteres nicht zu erwarten, da erfahrungsgemäfs die Tendenz zur Bildung eines Vierringes nur gering und andererseits die Spannung in einem solchen sehr grofs ist und mehr oder weniger leicht zu seiner Sprengung führt.

Es sollte daher im Laufe der Untersuchung festgestellt werden, ob die in der Lactamform

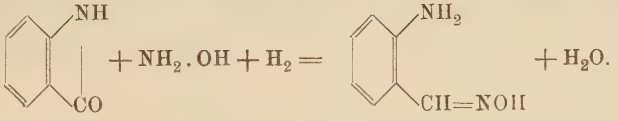


vorhandene Carbonylgruppe mit Ketonreagentien kondensierbar sei, und bis zu welchem Grade der Sauerstoff mit Reduktionsmitteln durch Wasserstoff ersetzt werden könne. Ich hoffte, auf letzterem Wege zu einer Verbindung:



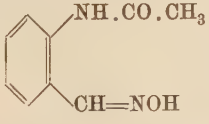
zu kommen, deren Wasserstoffatome aller Wahrscheinlichkeit nach durch die negative Beeinflussung der benachbarten Phenylen- und Imingruppe sehr beweglich geworden sein mufsten.

Ich begann daher zuerst die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil genauer zu studieren, umsomehr, als die Beobachtungen von Einhorn und Bull[1]) hierüber ein anscheinend positives Resultat ergeben hatten. Die genannten Forscher erhielten nämlich bei ihren Untersuchungen über die Hexahydroanthranilsäure ein eigentümliches Zwischenprodukt aus dem Amid dieser Säure und Hypobromid, für dessen Strukturerkennung von ihnen die Oximierung des Anthranils zum Vergleich herangezogen wurde. Sie erhielten dabei durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Anthranil und Hydroxylamin anscheinend das Oxim des Anthranils als ein aus Benzol in weifsen Nadeln vom Smp. 135—136° kristallisierendes Produkt. Indes, die von mir angestellte eingehende Untersuchung dieses Körpers ergab, dafs mit der Oximierung eine Reduktion des Anthranils zum o-Amidobenzaldehyd unter Anlagerung zweier Wasserstoffatome und Bildung des o-Amidobenzaldoxims vom Smp. 134—135° erfolgt war:



Der gleiche Körper entstand, als ich eine alkoholische Lösung von Anthranil mit überschüssigem freiem Hydroxylamin auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzte.

Dafs in der Tat o-Amidobenzaldoxim vorlag, wurde dadurch nachgewiesen, dafs bei der Acetylierung in der Kälte sowohl mit Essigsäureanhydrid wie mit Acetylchlorid in Pyridin ein in Alkali lösliches Monoacetyl-o-Amidobenzaldoxim:

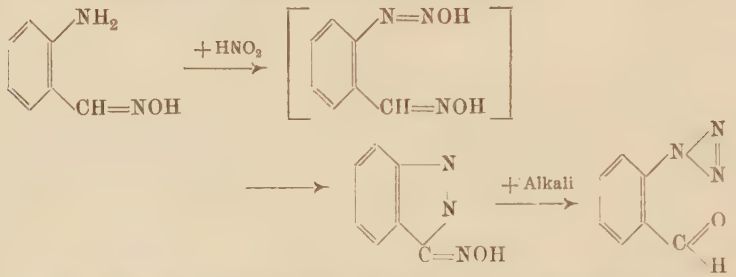


charakterisiert durch den Smp. 194° entstand, das schon früher von

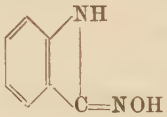
1) Ann. d. Chem. 295, 191 [1897].

Bischler[1]) erhalten worden ist. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt zu einem Diacetylderivat, das vor geraumer Zeit schon Gabriel und Meyer[2]) als Derivat des Nitrosomethyl-o-Amidobenzols vom Smp. 127,5—128,5° beschrieben.

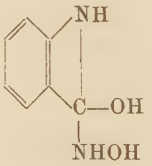
Schliefslich zeigte das aus Anthranil erhaltene o-Amidobenzaldoxim auch die von Bamberger und Demuth[3]) unlängst beschriebene allgemeine Reaktion auf o-amidierte Benzaldoxime: mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung behandelt, bildet sich beim Alkalisieren der mit Wasserdampf leicht flüchtige, an seinem stechenden Geruch kenntliche o-Azidobenzaldehyd:



Einen ganz überraschenden Verlauf zeigte die Einwirkung freien Hydroxylamins in der Kälte auf alkoholisches Anthranil: Der daraus beim Abdunsten des Lösungsmittels bei ganz gelinder Wärme isolierte weifse Körper vom Smp. 115° liefs infolge seiner Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien hoffen, es liege in ihm das gesuchte Oxim des Anthranils:

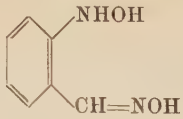


vor. Allein die Analyse ergab — statt einer Kondensation — eine Addition von Hydroxylamin an Anthranil, die entweder im Sinne der Formulierung eines Oximhydrates:



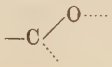
1) Ber. 26, 1891 [1893].
2) Ber. 14, 2340 [1881].
3) Ber. 34, 1315 [1901].

oder eines o-Hydroxylaminobenzaldoximes:

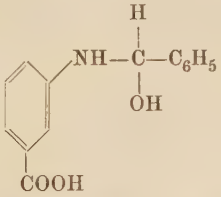


verlaufen sein mufste.

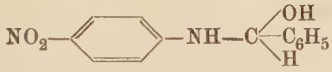
Zu gunsten einer Oximhydratbildung sprach die ziemlich allgemeine Annahme, dafs bei allen unter Wasseraustritt erfolgenden Kondensationsreaktionen zuerst eine Addition der einen Komponente an die CO-Doppelbindung unter „Aufrichtung“ des Sauerstoffes zu



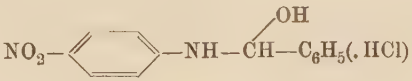
stattfinde. Zahlreiche Beweise sind dafür sowohl früher wie in allerjüngster Zeit aufgefunden worden. So erhielten z. B. Hantzsch und Kraft[1]) schon vor längerer Zeit aus m-Amidobenzoësäure und Benzaldehyd ein Additionsprodukt von der Formel:



v. Miller und Rohde[2]) aus Benzaldehyd und p-Nitroanilin das Benzaldehyd-p-Nitroanilin:

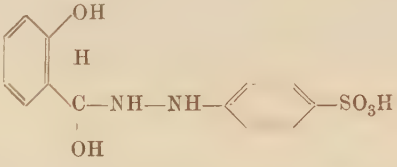


In neuester Zeit haben Dimroth und Zöppritz[3]) eingehend nachgewiesen, dafs diese Additionsreaktion stets bei der Vereinigung eines Aldehydes mit einem aromatischen Amin eintritt und zwar findet sie bei Gegenwart konzentrierter Säuren viel leichter statt als durch Zusammenbringen des Aldehydes mit der freien Base. Zum Beispiel bildet sich bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure sofort schon in der Kälte aus Benzaldehyd und salzsaurem p-Nitroanilin das Benzaldehyd-p-Nitroanilinchlorhydrat von der Formel:

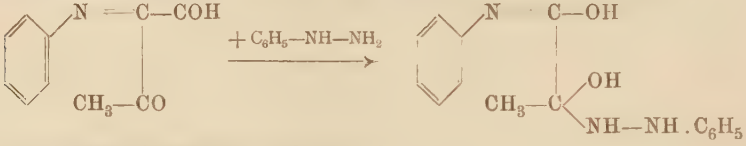


1) Ber. 24, 3521 [1891].
2) Ber. 25, 2054 [1892].
3) Ber. 35, 984 [1902].

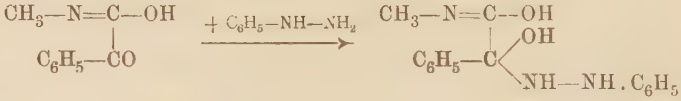
Auch Phenylhydrazin addiert sich an Aldehyde, wie aus den eingehenden Studien von Biltz, Maué und Sieden[1]) hervorgeht, jedoch nur, wenn man statt der freien Base die p-Sulfosäure oder deren Natriumsalz in wässriger Lösung anwendet. So erhielten sie z. B. beim Eintragen von Salicylaldehyd in eine heifse Lösung von Phenylhydrazin-p-Sulfosäure in guter Ausbeute das Salicylaldehyd-phenylhydrazin-p-Sulfosäurehydrat:



Analoge Hydrate erhielt Nef[2]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in ätherischer Lösung auf Brenztraubensäureanilid:



und Benzoylameisensäuremethylamid:



Es war daher durchaus nicht unwahrscheinlich, dafs auch beim Anthranil infolge der Nachbarschaft der Imingruppe und des Phenylenrestes das Carbonyl so negativ geworden war, um mit Hydroxylamin unter Bildung eines Hydrates reagieren zu können. Dafür sprach auch die Darstellung des entsprechenden Hydrazin- und Phenylhydrazinderivates, von denen speziell letzteres den Nef'schen Körpern analog gebildet zu sein schien.

Diese Beobachtung veranlafste mich, unter dem gleichen Gesichtspunkte auch andere carbonylhaltige Verbindungen mit den genannten drei Ketonreagentien unter denselben Versuchsbedingungen wie beim Anthranil zusammenzubringen, in der Hoffnung, analoge Additionsprodukte isolieren zu können. Dabei ergab sich nach vielen vergeblichen Versuchen das überraschende Resultat, dafs auch Benzamid,

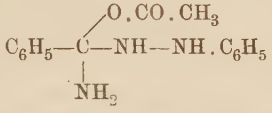
---

1) Ber. 35, 2000 [1902].

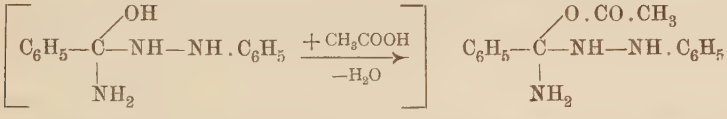
2) Ann. d. Chem. 270, 300 [1892]; 280, 293 [1894].

welches ja eine gewisse Ähnlichkeit im Bau des Moleküls mit der Lactamform des Anthranils zeigt

mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von verdünnter Essigsäure ein Hydrat zu bilden vermag, dem anfänglich die Formel eines Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrates:

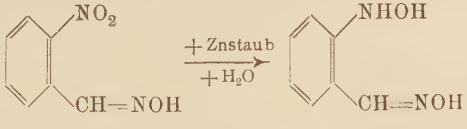


zugesprochen wurde, da einerseits die leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, andererseits die Unlöslichkeit in Alkalien eine derartige Konstitution nahelegte. Augenscheinlich hatte sich Phenylhydrazin an die Carbonyldoppelbindung des Benzamids unter gleichzeitiger Acetylierung der dabei gebildeten Hydroxylgruppe addiert zu:

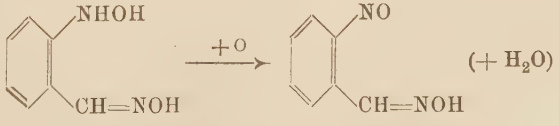


Es schien also auch hierin die Oximhydratform des aus Anthranil erhaltenen Oxims vom Smp. 115° eine Stütze zu finden.

Lag aber andererseits in der in Rede stehenden Verbindung ein β-substituiertes Hydroxylamin vor, so mufste es auf grund der Bamberger'schen Untersuchungen möglich sein, durch Reduktion des o-Nitrobenzaldoxims mit Zinkstaub und Wasser zur gleichen Substanz zu kommen:



deren Oxydation zum o-Nitrosobenzaldoxim:



weitere interessante Aufschlüsse über ihre Konstitution versprach. Dieser Weg schien am schnellsten zum Ziele zu führen. Da indes

weder o-Nitrosobenzaldehyd noch sein Oxim bekannt war und diesbezügliche Untersuchungen Bamberger[1]) sich in seiner grofsen Arbeit über das Phenylhydroxylamin vorbehalten hatte, so wandte ich mich durch gütige Vermittlung des Herrn Prof. Einhorn an Herrn Prof. Bamberger mit der Bitte, falls er im weiteren Verlauf seiner Studien den o-Nitrosobenzaldehyd in Händen gehabt hätte, mir die Bedingungen seiner Bildung und seine Eigenschaften mitzuteilen, um bei der Oxydation des aus Anthranil und Hydroxylamin erhaltenen Oxims schneller zum Ziele zu gelangen und einige Anhaltspunkte zum Vergleich zu haben.

Dabei stellte es sich heraus, dafs auch Herr Prof. Bamberger im Verein mit Herrn Dr. Demuth im Anschlufs an die Arbeit über o-amidierte Benzaldoxime[2]) gleichzeitig das Anthranil einem eingehenden Studium unterziehe. Ich war daher gezwungen, die Frage nach der Konstitution des Oxims auf anderem Wege zu lösen; zu dem Zweck versuchte ich, unabhängig von Bamberger und Demuth[3]) und gleichzeitig mit ihnen, statt des Oxims das analog gebildete Phenylhydrazinderivat des Anthranils durch Reduktion des o-Nitrobenzalphenylhydrazons mit Aluminiumamalgam unter Benutzung der von Wislicenus[4]) angegebenen Methode darzustellen. Es gelang mir indes auf diesem Wege nur die Bildung von Anthranil einwandsfrei nachzuweisen, wie ich weiter unten ausführlicher angeben werde.

Damit war aber gleichzeitig auch die Konstitution der bis dahin erhaltenen Anthranilderivate gegeben. Denn die Bildung von Anthranil auf analoge Weise wie die von Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol wies mit aller Entschiedenheit darauf hin, dafs ihm die Konstitution eines o-Hydroxylaminobenzaldehydes (resp. seiner Anhydroverbindung) zuzuschreiben sei.

Aus der in dieser Zeit veröffentlichten Arbeit von Bamberger und Demuth[5]) (vgl. auch die Anm.) hatte sich ergeben, dafs im

---

1) Ber. 28, 250 [1895].

2) Ber. 34, 1309 [1901].

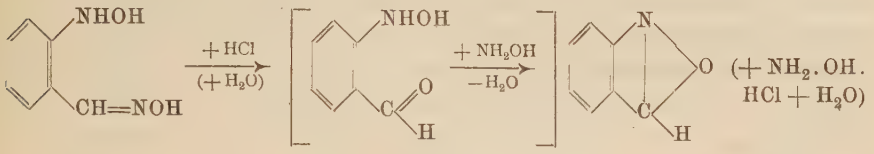
3) Ber. 34, 4015 [1901].

4) Ber. 29, 494 [1896].

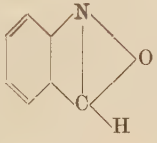
5) Ber. 34, 4015 [1901].

Anm. In der Befürchtung, dafs meine Ergebnisse ganz oder teilweise mit den von Bamberger bis dahin erhaltenen übereinstimmen könnten, sah ich mich infolge dieser Nachricht veranlafst, meine Resultate im Verein mit Alfr. Einhorn in einer vorläufigen Mitteilung (Ber. 34, pag. 3788 u. folg.) kurz zu veröffentlichen. — Fast gleichzeitig damit erschien die Arbeit von Bamberger und Demuth: Über die Konstitution des Anthranils (Ber. 34, pag. 4015), worin sie

Anthranil in der Tat das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehydes vorliege. Ausschlaggebend erschien den genannten Forschern dafür die leichte Rückbildung des Anthranils durch Spaltung des Oxims mit verdünnten Säuren:



Damit war zum ersten Male die Formel:



auf experimentellem Wege bestätigt worden.[1]) Denn die Entstehung von Anthranil auf diesem Wege war nur im Sinne der Friedländerschen Anschauung möglich. Dafür sprach aufserdem die starke Reduktionswirkung des Oxims gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung, sowie seine anscheinend leichte Veränderlichkeit bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen seiner Lösungen sogar in indifferenten Flüssigkeiten, Eigenschaften, die deutlich auf eine Hydroxylaminnatur wiesen. Unabhängig von Bamberger und Demuth erhielt ich für die Friedländer'sche Auffassung[2]) des Anthranils eine experimentelle Basis, als ich versuchte zum Nachweis der Formel eines Oximhydrates die Anhydrisierung des Oxims durch wasserentziehende Agentien zu erreichen. Dabei beobachtete ich, dafs sowohl beim Erhitzen der Substanz mit Eisessig wie für sich über freier Flamme die Bildung eines Azoxykörpers stattfand, die nur auf die Anwesenheit einer Hydroxylamingruppe zurückgeführt werden konnte und durchaus mit den von Bamberger beim Phenylhydroxylamin erhaltenen

---

den Nachweis erbrachten, dafs in der Tat das durch Reduktion des o-Nitrobenzaldoxims mit Zinkstaub erhaltene o-Hydroxylaminobenzaldoxim identisch ist mit dem aus Anthranil und Hydroxylamin entstehenden Produkt, welches sie unabhängig von mir darstellten. Dieser Nachweis wurde erst während der Korrektur eingefügt. — Um weiteren unliebsamen Kollisionen möglichst vorzubeugen, verständigte ich mich durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Einhorn mit den Herren Bamberger und Demuth bald nach dem Erscheinen ihrer Mitteilung über die weitere Bearbeitung des Anthranils.

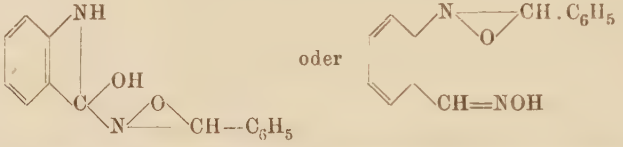
1) Ber. 34, 4020 [1901].

2) Ber. 28, 1384 [1895].

Resultaten im Einklang stand. Dagegen sprach aber andererseits der Mangel einer Umlagerung des Oxims in das entsprechende p-Amidophenolderivat beim Erhitzen mit verdünnten Säuren.

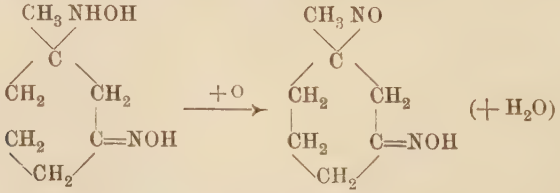
Gegen diesen Einwand kann man vielleicht geltend machen, dafs unter dem Einflufs der Säure zunächst die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung angegriffen wird und ein Zerfall in Hydroxylamin und o-Hydroxylaminobenzaldehyd stattfindet, der aber sofort durch intramolekulare Wasserabspaltung in Anthranil übergeht und dadurch bis zu einem gewissen Grade gegen eine Umlagerung in p-Amidophenol geschützt ist.

Die glatte Kondensation mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung, wodurch ein in gelben Nädelchen kristallisiertes Benzyliden-o-Hydroxylaminobenzaldoxim vom Smp. 169° entsteht, konnte für die Konstitution des Oxims nicht ausschlaggebend sein, da sie sich ebenso leicht mit der Formel eines Oximhydrates erklären liefs:



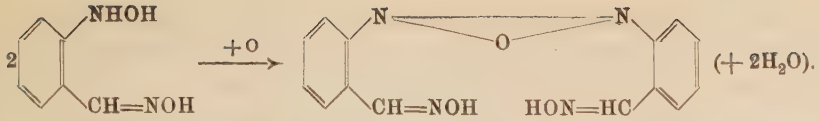
Von entscheidendem Einflufs auf meine Anschauung über die Konstitution des Anthranils war schliefslich auch das Ergebnis des Versuches, durch Oxydation mittels gelben Quecksilberoxydes in methylalkoholischer Lösung zum o-Nitrosobenzaldoxim zu gelangen.

Diese Methode wurde schon früher häufig zur Oxydation von Oxaminooximen zu Nitrosooximen benutzt. Erst unlängst erhielten so Harries und Atkinson[1]) aus Oxaminomethylcyclohexenon das Nitrosoderivat als eine in festem Zustand weifse, in Lösung blau gefärbte Verbindung:



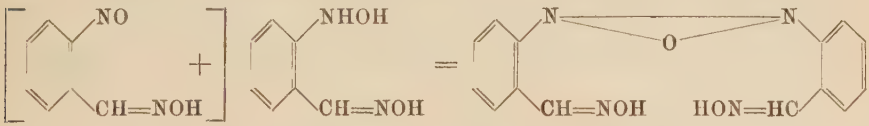
Aber die Oxydation verlief in anderem Sinne. Denn ich erhielt dasselbe o-Azoxyprodukt wie vorher durch Kochen des Oxims mit Eisessig oder Erhitzen der Substanz in trockenem Zustand für sich:

1) Ber. 35, 1171 [1902].

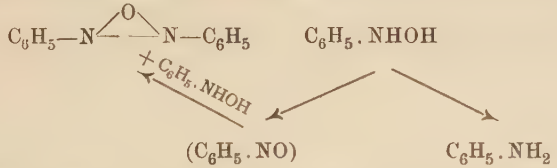


Damit war ein neuer Hinweis auf die Phenylhydroxylaminnatur des Anthranils gegeben, denn nur mit ihr läfst sich der Vorgang leicht erklären. Zunächst wird ein Teil des Oxims zum Nitrosoderivat oxydiert:

Dieser Körper tritt aber nicht in Erscheinung, sondern vereinigt sich sofort mit einem anderen Teil des noch unveränderten Oxims unter Wasseraustritt zum Azoxykörper:



Die Bildung des Azoxybenzols ist ein wichtiges Charakteristikum des Phenylhydroxylamins und nach Bamberger[1]) zurückzuführen auf eine gleichzeitige Oxydation zum Nitrosobenzol (das aber meist nur als Azoxyderivat in Erscheinung tritt) und Reduktion zu Anilin:

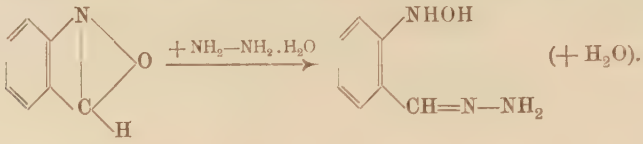


Demnach war zu erwarten, dafs auch bei der Darstellung des o-Azoxybenzaldoxims gleichzeitig o-Amidobenzaldoxim entsteht. So verhielt es sich in der Tat. Denn erhitzt man o-Hydroxylaminobenzaldoxim mit Eisessig und verdünnt nach dem Abfiltrieren des gebildeten o-Azoxybenzaldoxims die stark essigsaure Lösung mit Wasser, so kann man nach dem Alkalisieren und Ausäthern die weifsen Nadeln des o-Amidobenzaldoxims vom Smp. 134—135° leicht isolieren und identificieren.

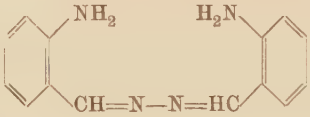
Die energische Reduktion des o-Hydroxylaminobenzaldoxims mit Aluminiumamalgam führt, wie vorauszusehen war, zum o-Amidobenzaldoxim, anscheinend in glatter Reaktion.

1) Ber. 35, 1609 [1902]; 33, 272 u. a.

Sehr interessant ist das Verhalten des Anthranils zu Hydrazinhydrat. Kocht man die alkoholische Lösung dieser beiden Substanzen mit einem geringen Überschufs von Hydrazinhydrat, so erhält man in sehr guter Ausbeute das in gelben Blättchen kristallisierende unsymmetrische Hydrazon des o-Hydroxylaminobenzaldehydes:



Auffallend war es, dafs selbst bei $^1/_4$—$^1/_2$ stündigem Kochen der Lösung mit dem starken Reduktionsmittel anscheinend keine Reduktion der Hydroxylaminogruppe zur Amidogruppe herbeigeführt wurde. Als zur Kontrolle aus o-Amidobenzaldehyd und freiem Hydrazin das unsymmetrische Hydrazon in derselben Weise darzustellen versucht wurde, entstand statt dessen das symmetrische o-Amidobenzaldazin vom Smp. 243°:



das schon früher von Gabriel und Leupold[1]) beschrieben worden ist. Versuche, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in der Kälte auf o-Amidobenzaldehyd zu diesem Ziele zu gelangen, ergaben nur einmal einen in reiner Form isolierten, gelben, in Äther und Alkohol sehr leicht löslichen Körper vom Smp. 59—60°, der aber infolge schneller Umlagerung in die symmetrische Aldazinform nicht analysiert werden konnte.

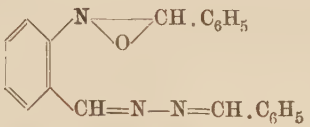
Die Annahme, es sei aus Anthranil und Hydrazinhydrat das isomere von Finger[2]) beschriebene Anthranilsäurehydrazid (von fast demselben Smp. 121°) entstanden, wurde durch die intensiv gelbe Farbe hinreichend widerlegt. In Übereinstimmung mit dem von Curtius und Thun[3]) beschriebenen Verhalten der unsymmetrischen Hydrazone gegen verdünnte Säuren kann man aus dem o-Hydroxylaminobenzalhydrazon in glatter und fast quantitativer Reaktion das Anthranil regenerieren.

---

1) Ber. 31, 2187 [1898].
2) Journ. prakt. Chemie 48, 93 [1895].
3) Journ. prakt. Chemie 44, 162 [1891].

Bezeichnend für diese Verbindung als unsymmetrisches Hydrazon ist seine überaus grofse Tendenz beim Kochen seiner alkoholischen oder wässrigen Lösung unter Hydrazinverlust in die symmetrische Aldazinform überzugehen.

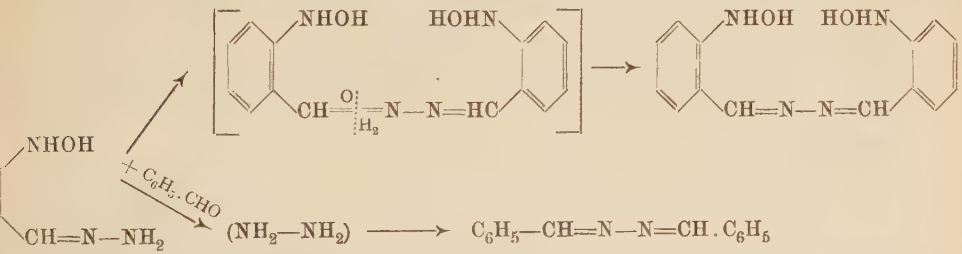
Mit zwei Molekülen Benzaldehyd kondensiert, bildet sich statt des erwarteten Benzyliden-o-Hydroxylaminobenzalbenzylidenhydrazons



gleichzeitig Anthranil und Benzalazin, von denen letzteres durch Analyse und Kontrolle mit frisch bereitetem vom Smp. 93° identificiert wurde.

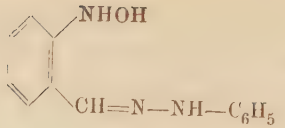
Analog verläuft die Einwirkung eines Molekül Benzaldehydes: Dem Molekül des o-Hydroxylaminobenzalhydrazons wird durch Benzaldehyd die zur Bildung symmetrischen Benzalazins erforderliche Menge Hydrazin ($^1/_2$ Molekül) entzogen.

Die dabei intermediär frei werdenden Reste freien Anthranils ($^1/_2$ Molekül) und unsymmetrischen Hydrazons ($^1/_2$ Molekül) vereinigen sich sofort zum symmetrischen o-Hydroxylaminobenzaldazin:



Von einer eingehenderen Untersuchung dieser neuen Substanz mufste ich indes Abstand nehmen, da ihre Darstellung zu grofse Mengen Anthranil und Hydrazinhydrat erfordert hätte. Denn die Ausbeute an reinem Material wird nicht nur durch die gleichzeitige Bildung des Benzalazins beeinträchtigt, sondern auch durch die eminent leichte Rückbildung von Anthranil, die beispielsweise schon beim Kochen der Verbindung mit Wasser eintritt.

Für den Nachweis der Konstitution des Anthranils war die überraschend glatte Bildung einer dem eben beschriebenen Hydroxylamin- und unsymmetrischen Hydrazinderivat analog konstituierten Phenylhydrazinverbindung, für die nunmehr wohl nur noch die Formel:



in betracht kommt, in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit. So hoffte ich, in ihr das Vorhandensein einer freien Hydroxylamingruppe durch Benzaldehyd leicht nachweisen zu können, ein Versuch, der, wie erwähnt, beim Oxim nicht zur Entscheidung zwischen der Formel eines Oximhydrates oder o-Hydroxylaminobenzaldoxims maſsgebend sein konnte, allein infolge der leichten Zersetzbarkeit des Phenylhydrazinderivates kam ich zu keinem brauchbaren Resultate. Aufserdem bot gerade diese Verbindung durch ihre Spaltbarkeit in Anthranil und Phenylhydrazin, sowie durch ihre schon beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure eintretende prachtvolle tiefblaue Färbung [1]) die beste Möglichkeit, die Bildung des gleichen Produktes bei der Reduktion des o-Nitrobenzalphenylhydrazons mit Aluminiumamalgam nachzuweisen. Schon Wislicenus[2]) zeigte, dafs die Reduktion der Nitrogruppe mit Aluminiumamalgam in glatter Reaktion nur bis zum Hydroxylamin gehe, wenn man unter gewissen Cautelen arbeitet. Es gelang mir so unter Modifikation seiner Methode ein Reduktionsprodukt zu erhalten, das aus einem Gemisch des gesuchten o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazons — wie die mit konzentrierter Schwefelsäure auftretende blaugrüne bis blaue Färbung andeutete — unverändertem o-Nitrobenzalphenylhydrazon und o-Amidobenzalphenylhydrazon bestand, welch letzterer durch zu weit gegangene Reduktion enstanden war.

Aus diesem Gemisch liefs sich durch (ca. 40proz.) Schwefelsäure und gleichzeitiger Destillation mit Wasserdampf fast ausschliefslich Anthranil als hellgelbes Öl gewinnen, während im Destillationskolben unverändertes o-Nitrobenzalphenylhydrazon an seiner dunkelroten Farbe neben wenig unzersetztem (oder sekundär verändertem?) o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon und schliefslich in der alkalisch gemachten Flüssigkeit anscheinend kondensierter o-Amidobenzaldehyd nachweisbar war.

Das im Vorlauf erhaltene Öl gab erstens mit wässriger Sublimatlösung sofort das von Friedländer und Henriques zum Nachweis und Reinigung des Anthranils empfohlene Quecksilberdoppelsalz, welches, aus Sprit umkristallisiert, bei 176—177° (unter Zers.)

1) Vgl. experimenteller Teil.
2) Ber. 29, 494 [1896].

schmolz; zweitens liefs es sich durch kurzes Kochen mit alkoholischem Hydrazinhydrat in die gelben Blättchen des Hydrazonderivates vom Smp. 120° (unter Zers.) überführen und somit einwandsfrei als Anthranil identificieren.

Damit war aber experimentell gezeigt, dafs Anthranil in seinen Reaktionen sich wie ein o-substituiertes Phenylhydroxylaminderivat verhalte.

Die beim Lösen des o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazones in konzentrierter Schwefelsäure auftretende blaue Färbung kommt weder dem o-Nitro- noch o-Amidobenzalphenylhydrazon zu, wie mehrere Kontrollversuche bestätigten.

Kochen mit Eisessig, sowie Erhitzen der trockenen Substanz für sich führt das o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon in o-Amidobenzalphenylhydrazon über:

was wohl auf eine Reduktionswirkung des bei der Reaktion teilweise abgespaltenen Phenylhydrazins zurückzuführen ist. Die Identificierung der neuen Verbindung erfolgte durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in gelinder Wärme oder mit Acetylchlorid und Pyridin in der Kälte, wobei ein Monoacetylderivat vom Smp. 186° entstand:

Da letzteres aber in der Literatur offenbar noch nicht beschrieben ist, so stellte ich zum Vergleich aus o-Amidobenzalphenylhydrazon die Monoacetylverbindung auf gleiche Weise her und fand völlige Übereinstimmung zwischen beiden Substanzen.

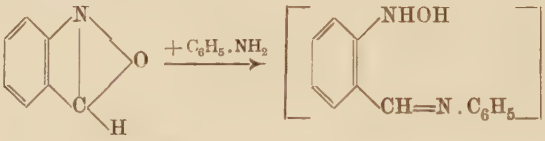
Durch längere Einwirkung verdünnter Säuren läfst sich auch aus dem o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon das Anthranil regenerieren, jedoch in weit weniger glatter Reaktion als aus dem entsprechenden Oxim und Hydrazon. Worauf dies zurückzuführen ist, konnte ich bei der leichten Veränderlichkeit der Verbindung nicht genau ergründen.

Die Verallgemeinerung dieser Kondensationsreaktionen des Anthranils auf primäre Amine führte leider nicht zu dem gewünschten Resultate. Es gelang mir zwar, durch Kondensation mit Anilin bei Gegenwart verdünnter Essigsäure ein in prächtigen goldgelben Nadeln kristallisierendes Derivat vom Smp. 169° zu erhalten, aber die Aus-

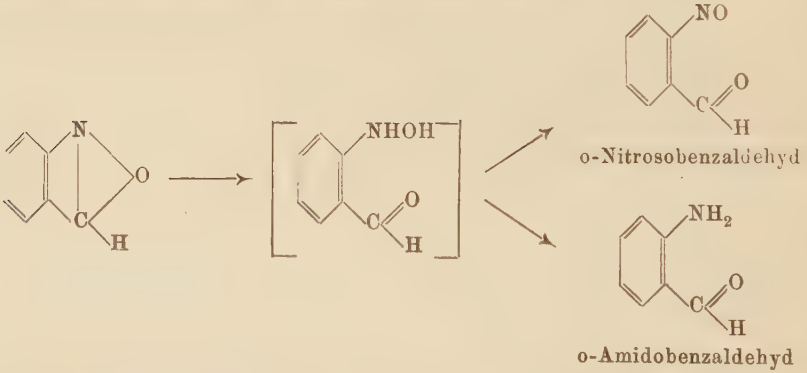
beute war stets so gering, dafs eine eingehende Erforschung leider unterbleiben mufste. Friedländer und Wleügel[1]) hatten schon in gleicher Richtung Versuche angestellt, ohne jedoch zu positiven Ergebnissen dabei zu kommen.

Die Analyse zeigte, dafs zwei Moleküle Anthranil mit einem Molekül Anilin unter Verlust eines Atomes Sauerstoff in Reaktion getreten sei, dafür sprach auch die Molekulargröfse; und zwar deutete die intensive gelbe Farbe der Verbindung auf eine Kondensation des Anilins unter Doppelbindung an die Aldehydgruppe des zum o-Hydroxylaminoderivates geöffneten Anthranils. Aufserdem machte das Verhalten des Anthranils die Bildung einer Azoxy- oder Carbazoxygruppierung wahrscheinlich.

Allem Anschein nach ist die Reaktion so vor sich gegangen: Unter dem Einflufs der verdünnten Essigsäure kondensiert sich ein Molekül Anilin mit einem Molekül Anthranil, das dadurch zum o-Hydroxylaminobenzaldehyd aufgespalten wird:

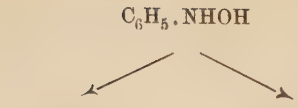


gleichzeitig wird ein anderer Teil des freien Anthranils durch Wasseraufnahme intermediär in freien o-Hydroxylaminobenzaldehyd übergeführt, der aber zum Teil wieder zerfällt zu:



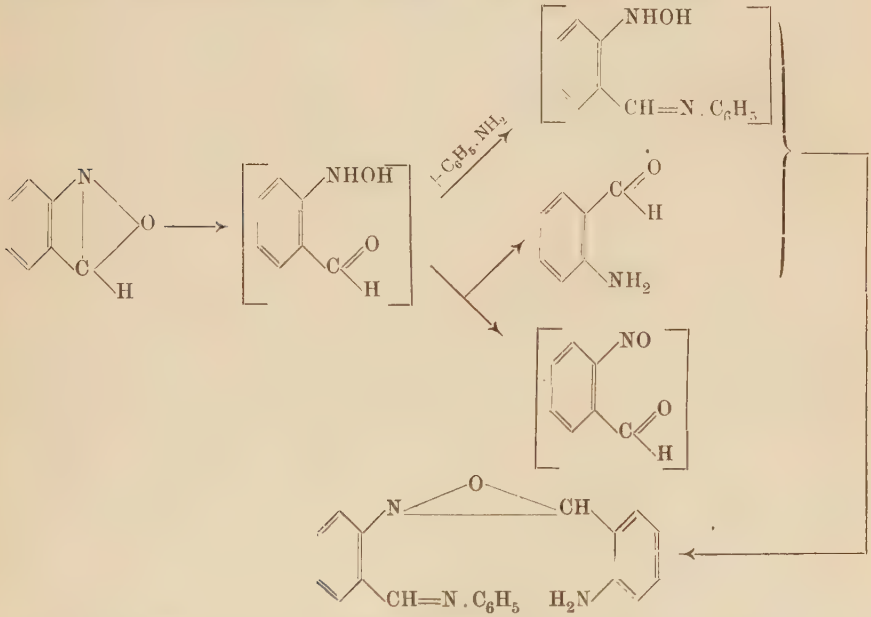
wie es in analoger Weise Bamberger[2]) für das Phenylhydroxylamin nachgewiesen hat, welches in:

1) Ber. 15, 2109 [1882].
2) Ber. 35, 1608 [1902]; 33, 272 u. a.

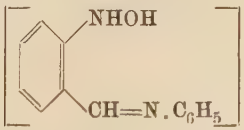


Nitroso- und Amido-benzol (Anilin) zerfällt.

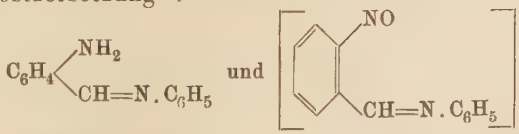
Aus dem intermediär gebildeten o-Amidobenzaldehyd und o-Hydroxylaminobenzalanilin (s. o.) entsteht alsdann durch Kondensation der Aldehyd- mit der freien Hydroxylamingruppe unter Wasserabspaltung das o-Amidobenzyliden-o-Hydroxylaminobenzalanilin:



Man kann sich den Vorgang aber auch so vorstellen: Aus dem zuerst wahrscheinlich gebildeten o-Hydroxylaminobenzalanilin:

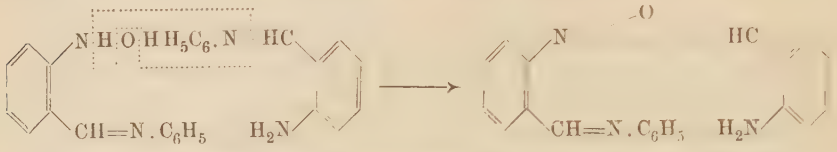


bildet sich intermediär bei längerem Stehen infolge der eben erwähnten „Selbstzersetzung“:



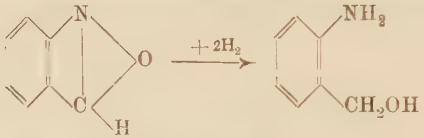
o-Amidobenzalanilin o-Nitrosobenzalanilin

von denen ersteres sich mit dem vorher gebildeten o-Hydroxylaminobenzalanilin unter Austritt von Anilin zu o-Amidobenzyliden-o-Hydroxylaminobenzalanilin kondensiert im Sinne folgender Formeln:



Für diese Konstitution der neuen Verbindung spricht die leichte und glatte Bildung eines (farblosen) Acetylderivates vom Smp. 219° beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sowie ihre Löslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Alkalien.

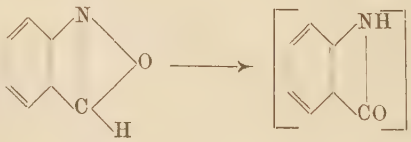
Die energische Reduktion des Anthranils in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam führt glatt zu o-Amidobenzylalkohol:



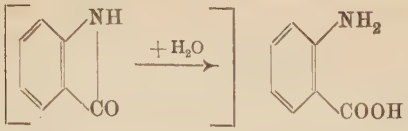
der durch seinen Smp. 82° und die Monoacetylverbindung als solcher charakterisiert wurde. Friedländer und Wleügel hatten dasselbe Produkt erhalten, als sie eine kochende alkoholische Lösung von Anthranil mit Zinnchlorür reduzierten; Zinkstaub und Salzsäure ergab — wie schon eingangs erwähnt — je nach der Einwirkung entweder ebenfalls o-Amidobenzylalkohol oder ein amorphes Kondensationsprodukt aus o-Amidobenzaldehyd.

Interessanter war die Reduktion des Anthranils über Zinkstaub bei dunkler Rotglut, wobei statt des erwarteten o-Toluidins unter weitergehender Zerstörung der kohlenstoffhaltigen Seitenkette Anilin entstand. Daneben bildeten sich je nach dem Verlauf der Reduktion, Temperatur und Dauer der Erhitzung geringe Mengen Benzonitrils und eines Indolderivates, das sich durch intensiven an Fäces erinnernden Geruch kennzeichnete.

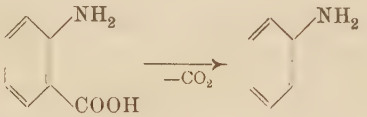
Diese unerwartete Bildung von Anilin erklärt sich am einfachsten vielleicht aus einer intermediären Umlagerung des Anthranils zum Anhydrid der Anthranilsäure:



das unter Wasseraufnahme zuerst in diese übergeht:



und dann sehr leicht in Kohlendioxyd und Anilin zerfällt:



Diese Erklärung erscheint um so weniger unwahrscheinlich, als vor längerer Zeit schon Fortmann[1]) den Zerfall von Derivaten der Anthranilsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohr selbst bei Wasserbadtemperatur in diesem Sinne beschrieben hat. Auch die Beobachtung von Hayduck[2]) spricht bis zu einem gewissen Grade dafür: Als nämlich der genannte Forscher o-Amido-p-Sulfotoluolsäure mit Kalihydrat destillierte, bemerkte er, dafs neben viel Ammoniak in geringer Menge Anilin überging. Diese unerwartete Bildung von Anilin (statt Toluidin) fand ihre Erklärung darin, dafs bei der Reaktion der Hauptmenge nach Anthranilsäure entsteht, die z. T. weiterhin zerfiel zu CO_2 und Anilin. Durch einige Kontrollversuche[3]) überzeugte ich mich, dafs Anthranilsäure, unter gewöhnlichem Druck trocken destilliert, in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

Der zweite Hauptteil dieser vorliegenden Arbeit umschliefst Versuche, die in analogem Sinne schon vor geraumer Zeit von Friedländer und Wleügel[4]) mit der freien Anthranilsäure ohne Erfolg unternommen worden waren: durch Anhydrisierung der Benzoylanthranilsäure zum Benzoylanthranil zu gelangen.

Wie schon eingangs erwähnt, erhielten die genannten Forscher durch Einwirkung von Benzoylchlorid in der Wärme auf Anthranil ein Benzoylderivat, das durch seinen leichten Übergang in Benzoyl-

---

1) Journal prakt. Chem. 55, 135 [1897].

2) Ann. d. Chem. 172, 207 [1874].

3) Diesen Reaktionsverlauf bestätigen in dem soeben erschienenen Heft der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft (Jahrgang 35 Nr. 16 pag. 3476) Anschütz und Schmidt, welche versuchten, durch Wasserabspaltung aus der Anthranilsäure zum Anthranil zu gelangen. Beim Erhitzen der freien Anthranilsäure — selbst unter stark vermindertem Druck — zerfällt sie fast glatt in Anilin und Kohlensäure.

4) Ber. 15, 2109 [1882]; 28, 1383 [1895].

anthranilsäure schon bei längerem Kochen mit Sprit offenbar auf eine nahe Verwandtschaft des Anthranils zur -Säure schliefsen liefs.

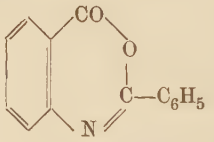
Führte die geplante Anhydrisierung der Benzoylanthranilsäure durch wasserentziehende Agentien zu demselben Produkt, wie es Friedländer und Wleügel aus Anthranil erhalten hatten, so war damit zunächst nur erwiesen, dafs in ihm ein echtes Säureanhydrid vorliege, welches mit Hydrazin und Phenylhydrazin offenbar nur unter Sprengung des Anhydridringes und Bildung der entsprechenden Säurehydrazide reagieren konnte.

Vom Standpunkte des Anthranils dagegen aus betrachtet, war zu erwarten, dafs dem Carbonyl des Seitenringes Aldehydeigenschaften oder — wenn man auf die von Erdmann verteidigte Anschauung zurückgreift, Ketonnatur eigen sei, was sich wiederum sehr leicht an dem Verhalten gegen Hydrazin und Phenylhydrazin besonders in der Kälte erkennen lassen mufste.

Während ich mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt war, zeigten Angelo Angeli und Francesco Angelico [1]), dafs die bei der Oxydation von β-Nitroso- (und Nitro-)phenylindol erhaltene Benzoylanthranilsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht in das aus Petroläther in weissen Nadeln vom Smp. 122—123° kristallisierende entsprechende Anhydrid überzugehen vermöge.

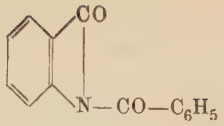
Damit war zum ersten Male gezeigt worden, dafs Derivate des Anthranils von der Anthranilsäure aus dargestellt werden können. Diese Erkenntnis scheint Angeli und Angelico entgangen zu sein, da sie bei der kurzen Diskussion über die Konstitution dieses Anhydrids die Identität ihres Körpers mit dem Benzoylanthranil von Friedländer und Wleügel [2]) nicht erwähnen.

Ohne ausführlichen Beleg für ihre Ansicht beizubringen, schrieben sie ihm die Formel [3]):



zu „che deriverebbe da una forma tautomera dell' acido benzoilantranilico. La formula:

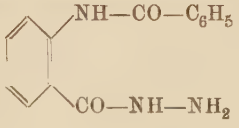
1) Gazz. chim. ital. 30, 268—283 [1900]. Vgl. auch Centralbl. 1900 II 1081.
2) Ber. 16, 2229 [1883].
3) Gazz. chim. italiana 30, 270 [1900].



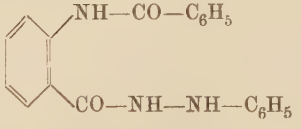
per l'anidride ci sembra inverosimile."

Zunächst überzeugte ich mich durch einen Kontrollversuch, dafs in der Tat die beiden Produkte vom Smp. 123° völlig mit einander identisch sind, und zeigte dann weiterhin, dafs durch direktes Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylchlorid ebenfalls Benzoylanthranil in reichlicher Menge neben Benzoylanthranilsäure entsteht. Selbst die Benzoylierung der Anthranilsäure in Pyridin in der Kälte führt in guter Ausbeute zu Benzoylanthranil, eine Beobachtung, die — erst lange nach Beginn dieser Arbeit — unlängst von Heller und Fiesselmann[1]) bestätigt wurde. Diesem gelang es aufserdem, durch einstündiges Erhitzen von Benzoylanthranilsäure in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade die Anhydrisierung zu erreichen.

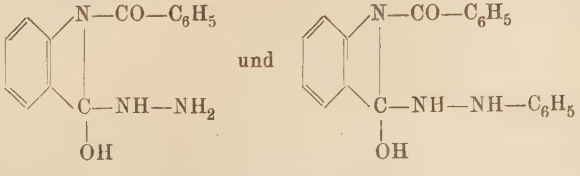
Damit war aber vorderhand nur bewiesen, dafs dem Benzoylanthranil aus Anthranil und Benzoylchlorid der Charakter eines Säureanhydrides zukommen müsse. Dies äufsert sich auch ganz deutlich in seinem Verhalten zu Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin, wobei in glatter Reaktion Benzoylanthranilsäurehydrazid:



und -Phenylhydrazid:

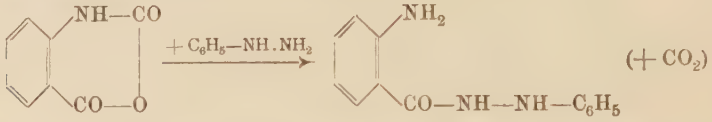


entsteht. Da letztere noch nicht beschrieben waren, so überzeugte ich mich durch Kontrollversuche von der Richtigkeit dieser Annahme, woraus zugleich hervorging, dafs den neuen Derivaten nicht die Formel eines isomeren Hydrates im Sinne der Atomgruppierung:

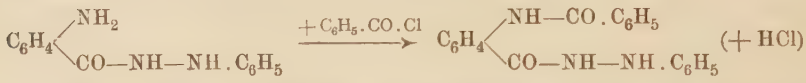


1) Ann. d. Chem. 324 Heft I 134—135 [1902].

zukommen könne. Zu dem Zweck mufste ich für die Gewinnung des Phenylhydrazides den Umweg über die Isatosäure wählen, da beim Erhitzen von Benzoylanthranilsäuremethylester und Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen stets nur verschmierte Produkte erhalten wurden. E. v. Meyer und Bellmann[1]) haben nämlich gezeigt, dafs beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isatosäure mit Phenylhydrazin unter Kohlensäureabspaltung in guter Ausbeute Anthranilsäurephenylhydrazid entsteht:



dieses liefs sich durch Benzoylchlorid in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur leicht und glatt in die gesuchte Verbindung überführen:

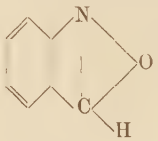


Durch diese Versuchsanordnung war gleichzeitig die Konstitution des Körpers einwandsfrei nachgewiesen; denn da die Carboxylgruppe durch den Phenylhydrazinrest festgelegt worden war, konnte bei der Benzoylierung nachträglich keine Anhydrisierung mehr möglich sein.

Die Darstellung des analogen farblosen Hydrazinderivates aus Benzoylanthranilsäuremethylester und Hydrazinhydrat dagegen gelang glatt sowohl beim Erhitzen der beiden Komponenten für sich wie in alkoholischer Lösung.

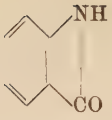
Die vergleichende Untersuchung dieser Säurederivate mit den vorher aus Benzoylanthranil erhaltenen Verbindungen ergab völlige Übereinstimmung.

Damit war nun indes noch nicht bewiesen, dafs sich das Anthranil beim Erhitzen mit Benzoylchlorid nicht intermediär verändert habe, indem es aus der Atomanordnung:



in die Anhydridform der Anthranilsäure:

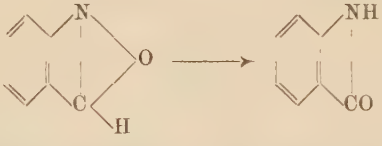
1) Journ. pract. Chem. 33, 18—31 [1886].



übergegangen war.

Wie vorher schon bemerkt, hatte ich mich aber durch die im ersten Teile der Arbeit angeführten experimentell bestätigten Gründe, gleichzeitig in Übereinstimmung mit Bamberger und Demuth[1]), der Friedländer'schen Anschauung angeschlossen, im Anthranil das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehydes zu sehen. Andererseits aber war aus dem Verhalten des Benzoylanthranils gegen Hydrazin und Phenylhydrazin, sowie aus seiner Bildung durch Anhydrisierung der Benzoylanthranilsäure offenbar hervorgegangen, dafs in ihm ein echtes Säureanhydrid vorliegt.

Es mufste also augenscheinlich bei der Benzoylierung des Anthranils intermediär ein Übergang der Anhydrohydroxylaminobenzaldehydform in die Anthranilsäureanhydridgruppierung stattgefunden haben:



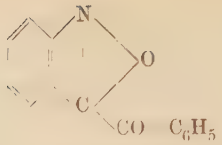
Da nun nach den Angaben Friedländers und Wleügels[2]) die Bildung des Benzoylanthranils (aus Anthranil und Benzoylchlorid) erst beim Erwärmen erfolgt, so konnte darin die Ursache der intramolekularen Umlagerung gegeben sein. Es lag daher nahe, genauer zu erforschen, welchen Verlauf die Benzoylierung des Anthranils unter Ausschlufs von Wärme nehmen werde; die Möglichkeit, unter diesen Bedingungen zu arbeiten, war am besten in der Anwendung von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid in Pyridinlösung gegeben. Unter diesen Kautelen war es denkbar, zu einem Benzoylanthranil zu kommen, das im Gegensatze zu dem von Friedländer und Wleügel beschriebenen „Benzoylanthranilsäureanhydrid“[3]) vom Smp. 122—123° nicht ohne weiteres zu Benzoylanthranilsäure aufspaltbar war, entsprechend vielleicht der Konstitution:

---

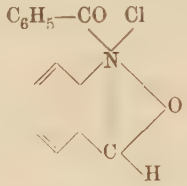
1) Ber. 34, 4015 [1901].

2) Ber. 16, 2227—2229 [1883].

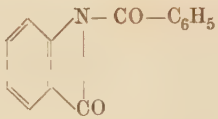
3) Es erscheint daher vielleicht zweckmäfsig, dem „Benzoylanthranil“ der genannten Forscher diese Bezeichnung beizulegen.



oder zu einem Additionsprodukt von Benzoylchlorid und Anthranil von folgender Formel:



Allein alle dahinzielenden Versuche führten stets zu unverändertem Ausgangsmaterial zurück, selbst nach 2—3stündigem Erwärmen der Pyridinlösungen auf dem Wasserbade waren nur geringe Mengen Anthranils in Reaktion getreten und zwar unter Bildung des Benzoylanthranilsäureanhydrides:

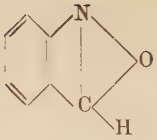


Wäre in letzterem wirklich noch der Charakter des Anthranils ganz oder gröfstenteils erhalten und seine Bildung ohne molekulare Umlagerung beim Erhitzen mit Benzoylchlorid erfolgt, so hätte mit gröfster Wahrscheinlichkeit auch nach der Pyridinmethode, d. h. also in der Kälte, das gleiche Benzoylanthranilsäureanhydrid erhalten werden müssen, zumal da es mir gelungen ist, aus Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in Pyridin Benzoylanthranilsäureanhydrid darzustellen, eine Bildungsweise, die nachträglich von Heller und Fiesselmann[1]) bestätigt wurde. Seine Entstehung konnte demnach nur unter intermediärem Übergang des Anthranils in die Säureanhydridform erfolgt sein, womit naturgemäfs gleichzeitig eine Änderung des Anthranilcharakters verbunden war.

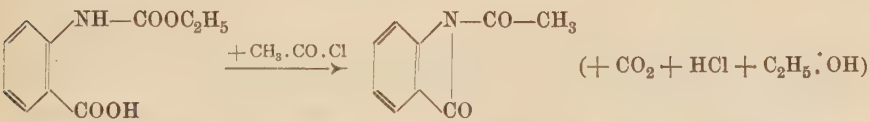
Im Laufe der Untersuchungen war ich, wie bemerkt, zu der Anschauung gekommen, dafs dem Anthranil zweifellos die Konstitution eines Anhydrides des o-Hydroxylaminobenzaldehydes im Sinne der Friedländer'schen Formel III

---

1) Ann. d. Chem. 324, 134 [1902].



zuzuschreiben sei. Im Einklang damit steht die leichte und glatte Bildung des Anthranils aus o-Nitrobenzaldehyd, seine reduzierenden Eigenschaften gegen Silbernitrat, Gold- und Platinsalze, kurz sein Verhalten, wie es die Resultate der vorliegenden Arbeit, sowie die ausführlichen Studien von Bamberger und Demuth[1]) in reichem Maſse zeigen. Andererseits aber kann aus den angeführten Gründen nicht bezweifelt werden, daſs in dem Benzoylanthranilsäureanhydrid und auch in dem erst neuerdings von Bredt und Hof[2]) aus saurem Carboxanthranilsäureäthylester dargestellten Acetylanthranilsäureanhydrid:



wahre Säureanhydride vorliegen, von denen bis zum Abschluſs dieser Arbeit (vgl. Anm.) nur ersteres auch vom Anthranil selbst aus dargestellt wurde.

Diesem Verhalten nach zweierlei Richtung hin, das Heller und Fiesselmann[3]) treffend mit dem Ausdruck „Zwitternatur“ bezeichnen, muſs eine Konstitutionsformel des Anthranils Rechnung tragen. Das ist aber offenbar nur möglich, wenn es gelingt, den Übergang der Carbazoxyformel, die wohl zweifellos zuerst in Erscheinung tritt, in die Carbonimidform auf der Grundlage unserer heutigen Anschauungen bei allen denjenigen Reaktionen zu erklären, wo als Endresultat ein Anthranilsäurederivat entsteht. Das ist im Grunde aber nichts anderes, als eine Oxydation eines Aldehydes zur Säure unter ganz besonders günstigen Verhältnissen, wie sie die o-Stellung bedingt. Demzufolge kann ich mich auch nicht vollständig der Ansicht Hellers und Fiesselmanns anschlieſsen, die in ein-

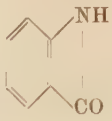
1) Ber. 34, 4015 [1901].

2) Ber. 33, 29 [1901].

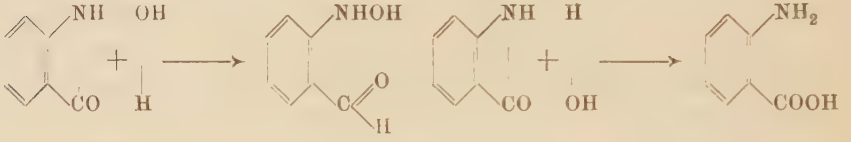
Anm. Vor wenigen Tagen berichteten Anschütz und Schmidt in ihrer schon vorher zitierten Arbeit: „Ein Beitrag zur Kenntnis des Anthranils und der Anthranilsäure“ (Ber. 35, 3470—3476) über die Darstellung von Acetylanthranil auf verschiedenen Wegen.

3) Ann. d. Chem. 324, 136. Anmerkung.

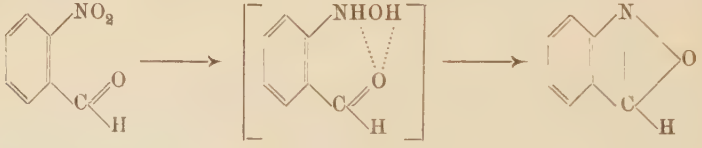
facher und klarer Weise die nahe Verwandtschaft des Anthranils zum Aldehyd und Säure durch die Carbonimidform:



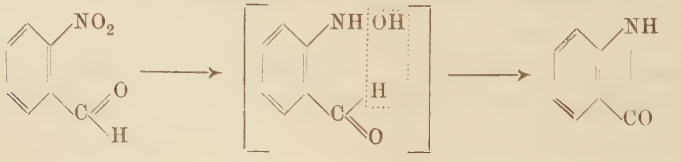
zu erklären suchen, indem sie jeder Reaktion des Anthranils eine Wasseranlagerung vorangehen lassen, einmal zum —Aldehyd, das andere Mal zur —Säure im Sinne der Formeln:



Denn damit steht die Bildungsweise des Anthranils aus o-Nitrobenzaldehyd im Widerspruch, wobei die Wasserabspaltung mit gröfster Wahrscheinlichkeit in dem von Friedländer angenommenen Sinne erfolgt:



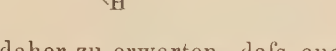
während zur Bildung der Lactamformel nach Heller und Fiesselmann der Wasseraustritt so erfolgen müfste, dafs —OH aus dem Hydroxylaminrest mit dem der Aldehydgruppe angehörigen Wasserstoffatome als Wasser austritt, wie folgendes Schema zeigt:



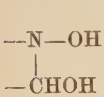
Diese letztere Annahme erscheint willkürlich, da sie meines Wissens bisher jeder experimentellen Basis entbehrt.

Es führt also auch diese Überlegung wieder auf die Frage zurück: Wie ist der Übergang der Carbazoxyformel in die Lactam- oder Carbonimidform zu erklären? Bekanntlich geht Benzaldehyd schon beim Schütteln mit Alkali teils in Benzoësäure, teils in Benzylalkohol

über und liefert damit ohne Zweifel ein treffliches Analogon für das Verhalten des Anthranils gegen Alkali:

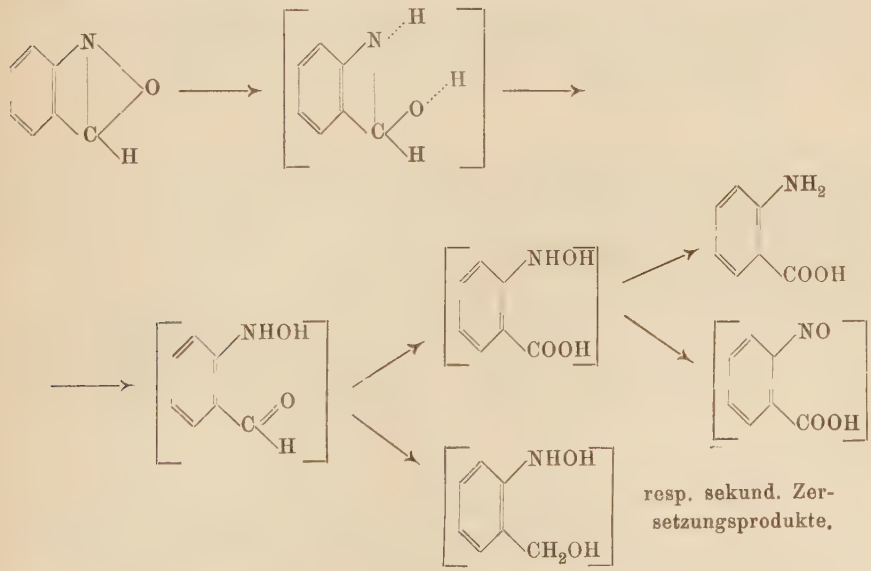


Es ist daher zu erwarten, dafs auch bei ihm gleichzeitig mit dem Oxydationsprodukt ein Reduktionsprodukt entsteht, das seinerseits infolge der Hydroxylaminnatur Veranlassung zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte geben wird. Eine eingehende Untersuchung des Anthranils in diesem Sinne liegt noch nicht vor. Man kann sich den Vorgang vielleicht so vorstellen, dafs in der ersten Phase durch Anlagerung von: H—OH die N—O-Bindung gesprengt wird, wobei zuerst der Aldehyd durch Umlagerung der dabei gebildeten nicht in Erscheinung tretenden Gruppierung



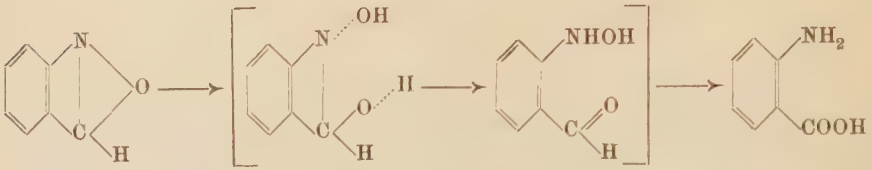
gemäfs der Erlenmeyer'schen Regel in die beständigere

regeneriert wird, der alsdann analog dem Benzaldehyd zerfällt:

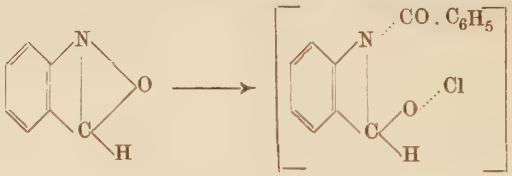


Weit wahrscheinlicher aber ist es, dafs hier infolge der günstigen Konfiguration der o-Stellung der gleichzeitige Oxydations- und Reduktionsvorgang intramolekular verläuft, indem der Sauerstoff des Hydroxylaminrestes die Bildung des Carboxyls unter Übergang in die

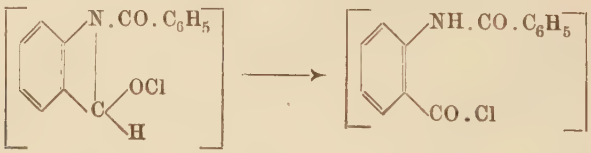
Amidogruppe hervorruft, analog der leichten Selbstzersetzung des Phenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol und Anilin:



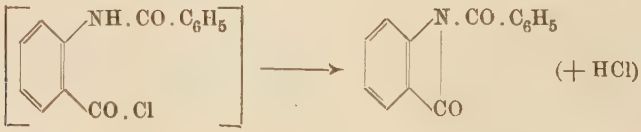
In analogem Sinne könnte man dann auch den Übergang von der Anhydroaldehyd- in die Säureanhydridform bei der Einwirkung von Säurechlorid auf Anthranil erklären. Zunächst lagert sich das Benzoylchlorid unter Sprengung des äufseren Seiten (5-)Ringes zwischen Stickstoff und Sauerstoff an (wozu offenbar Erwärmung nötig ist), indem der Sauerstoff infolge seiner geringeren Affinität zum Stickstoff an den Kohlenstoff wandert unter gleichzeitiger Addition von Cl an die dadurch freigewordene Valenz:



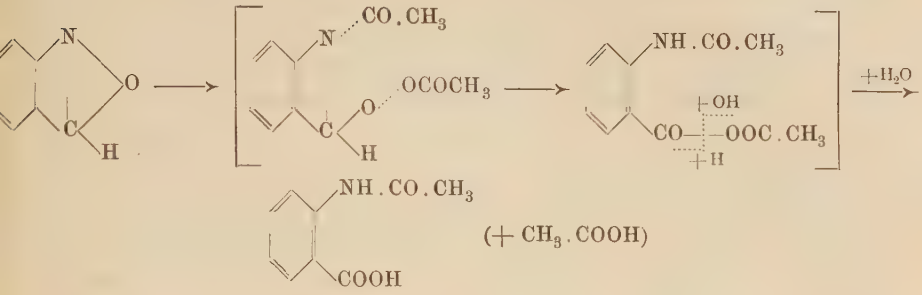
das so entstandene intermediäre Zwischenprodukt lagert sich, ohne in Erscheinung zu treten, sofort wieder um und zwar zu dem nicht fafsbaren Benzoylanthranilsäurechlorid:



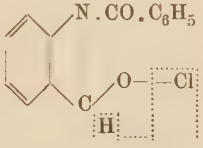
aus dem sich dann sekundär Salzsäure abspaltet unter Herstellung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung zu Benzoylanthranilsäureanhydrid:



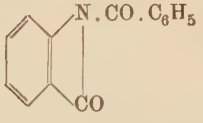
Analog wäre die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil zu deuten:



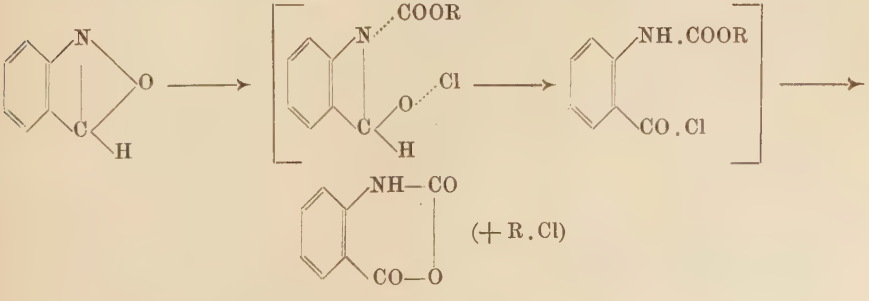
Diese Vorgänge lassen sich auch einfacher erklären, wenn man z. B. annimmt, dafs in dem vorhergehenden Beispiel aus dem Zwischenprodukt:



ohne Umlagerung sofort sich Salzsäure abspaltet, wodurch gleichzeitig die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung hergestellt wird zu:

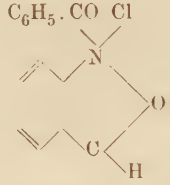


Dagegen spricht aber die beim Erhitzen von Anthranil mit Chlorkohlensäureäther im Einschlufsrohr auf 120° eintretende Bildung von Isatosäureanhydrid, deren Konstitution, wie schon früher erwähnt, als inneres Anhydrid einer N-carboxylierten o-Amidobenzoësäure für festgelegt erachtet werden kann:

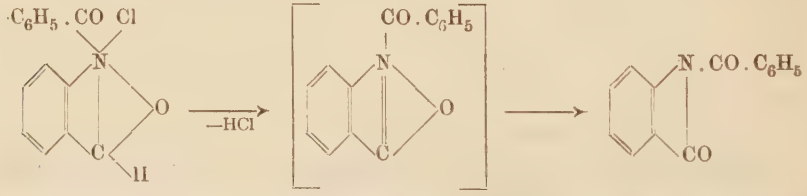


Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht bei dieser Reaktion primär nicht Salzsäure, sondern Chloräthyl als Nebenprodukt, eine Annahme, die sich mit der von Erdmann[1]) ausgesprochenen decken würde; da aber gleichzeitig durch weitergehende Zersetzung sich Spuren von Wasser bilden, so wird das Chloräthyl teilweise sekundär in Salzsäure und Methylalkohol zerfallen; infolge dessen wird auch der Nachweis, ob Chloräthyl in der Tat bei der Reaktion entsteht, mit Schwierigkeiten verknüpft sein.

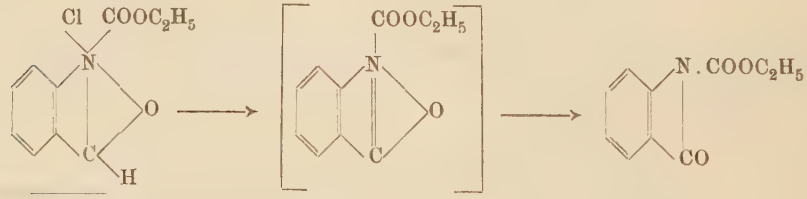
Einfacher und plausibler wäre es, bei der Benzoylierung des Anthranils zuerst eine Addition des Benzoylchlorids an den dreiwertigen Stickstoff des Anthranils anzunehmen, wodurch folgende Verbindung entstehen würde:



aus der sich dann beim Erhitzen unter Salzsäureabspaltung und Regenerierung des dreiwertigen Stickstoffes das Benzoylanthranilsäureanhydrid bildet:

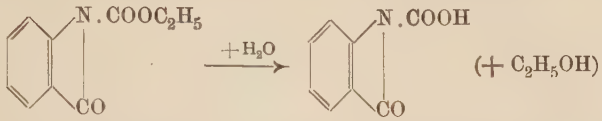


Dann würde aber dem aus Anthranil und Chlorkohlensäureäther entstehenden Isatosäureanhydrid die alte Friedländer- und Wleügelsche Formel[2]) der „Anthranilcarbonsäure“ zugeschrieben werden müssen, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

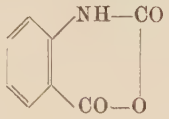


1) Ber. 32, 2162 [1899].
2) Ber. 16, 2227 [1883].

und offenbar zuerst ihr Äthylester in Erscheinung treten, der durch gleichzeitig gebildetes Wasser sekundär in die freie Säure übergehen könnte:

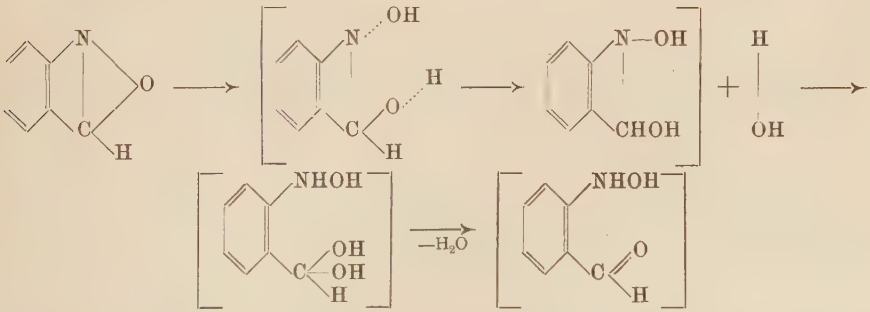


Diese Anschauung steht aber durchaus in Widerspruch mit den schon früher zitierten von Erdmann angegebenen Gründen, wonach dem Isatosäureanhydrid die Formel:



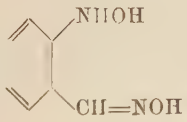
zukommt.

Dagegen zeigt sich der Aldehydcharakter des Anthranils unverändert in seinem Verhalten zu Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin. Wahrscheinlich geht der eigentlichen Kondensation stets eine Aufspaltung des äufseren Seitenringes unter Addition von Wasser voraus in dem schon angedeuteten Sinne:



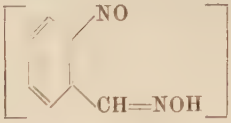
unter Rückbildung des o-Hydroxylaminobenzaldehydes, der dann erst mit dem betreffenden Agens unter Wasserabspaltung in Reaktion tritt.

Die von Bamberger und Demuth[1]) bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Anthranil beobachtete gleichzeitige Bildung von o-Azido-Benzaldoxim läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit so erklären, dafs aus dem o-Hydroxylaminobenzaldoxim:

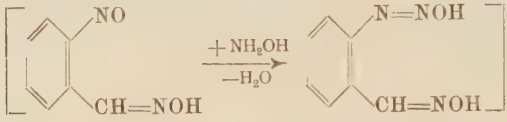


1) Ber. 34, 4018 [1901].

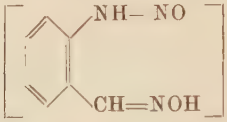
durch Luftsauerstoff zuerst o-Nitrosobenzaldoxim entsteht:



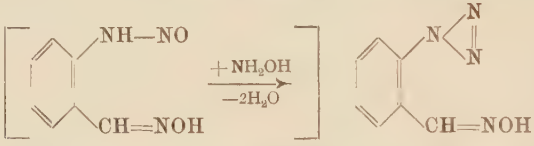
das durch weiteres Hydroxylamin in ein, in o-Stellung substituiertes Diazobenzol übergeht:



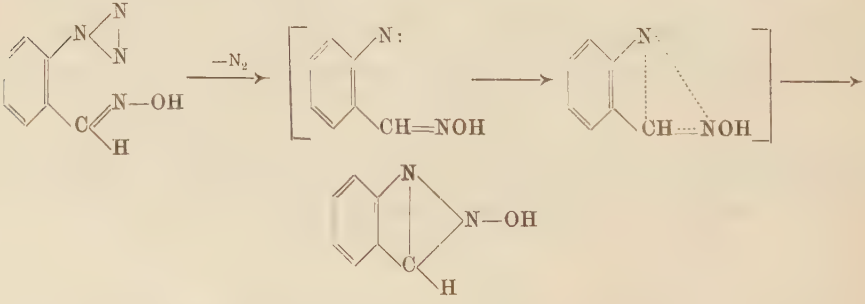
das sich in der alkalischen Lösung in die entsprechende Isoform:



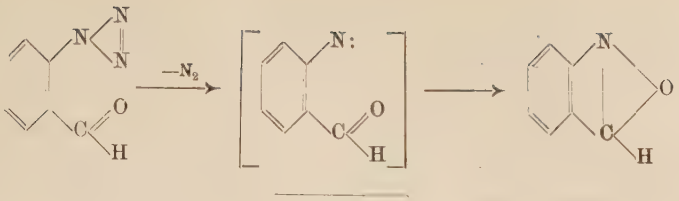
umlagert und durch nochmalige Kondensation mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt in o-Azidobenzaldoxim übergeht:



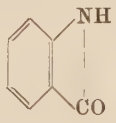
Demnach wird aus ihm rückwärts bei der Abspaltung eines Moleküls Stickstoff unter intermediärer Bildung von Hydroxylamin das eigentliche Oxim des Anthranils entstehen, das sich, wie Bamberger und Demuth zeigten, als N-hydroxyliertes Indazol erwies:



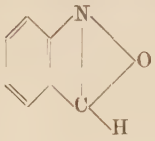
Analog bildet sich aus freiem o-Azidobenzaldehyd unter Stickstoffverlust Anthranil:



Ich glaube daher auf Grund der angeführten experimentellen Resultate und Erwägungen mit Recht den Schlufs ziehen zu dürfen, *dafs Anthranil nicht als das Anhydrid der Anthranilsäure:*

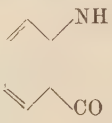


sondern als Anhydro-o-Hydroxylaminobenzaldehyd:

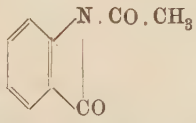


aufzufassen ist.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet kann daher eine Wasserabspaltung aus der Anthranilsäure nur zu einem dem Anthranil isomeren „Anthranilsäureanhydrid“ von der wahrscheinlichen Konstitution:

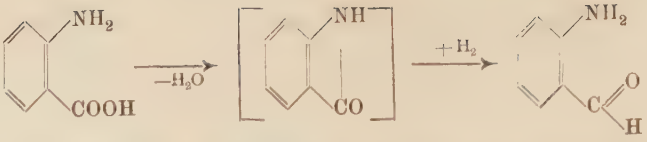


führen, die als Muttersubstanz dem Benzoylanthranil und dem neuerdings von Bredt und Hof[1]) und vor wenigen Tagen auch von Anschütz und Schmidt[2]) beschriebenen Acetylanthranil zu grunde liegt:

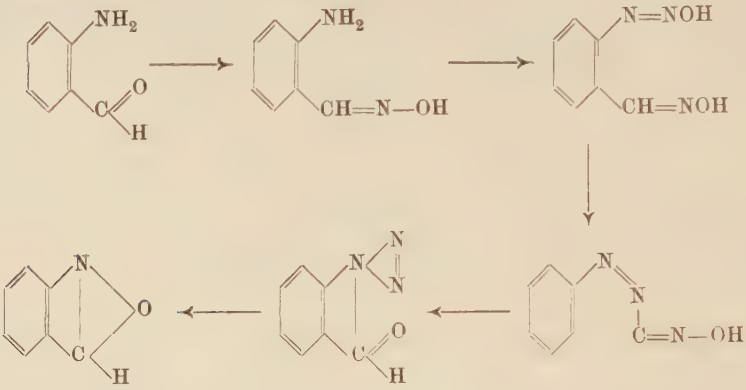


Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs man durch vorsichtige Reduktion der Anthranilsäure resp. ihres bis jetzt noch hypothetischen Anhydrides zum o-Amidobenzaldehyd gelangen kann:

1) Ber. 33, 29, [1900].
2) Ber. 35, 3470 [1902].



der, wie Bamberger im Verein mit Demuth[1]) gezeigt hat, über den o-Azidobenzaldehyd in Anthranil überführbar ist:



Erst einige Zeit nach dem Abschluſs dieser Arbeit veröffenflichte Anschütz[2]) im Verein mit Schmidt und Greiffenberg in dem soeben erschienenen letzten Heft der Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft mehrere Arbeiten, von denen speziell die von Anschütz und Schmidt[3]): „Ein Beitrag zur Kenntnis des Anthranils und der Anthranilsäure“ für die vorliegende Abhandlung von Wichtigkeit ist.

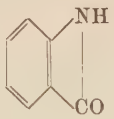
Die von den genannten Forschern erhaltenen Ergebnisse veranlafsten sie bei der Frage nach der Konstitution des Anthranils der Lactamformel den Vorzug zu geben, hauptsächlich deshalb, weil die refraktometrische Untersuchung des reinen Anthranils Werte gab, die am besten mit dem aus dieser Formel berechneten übereinstimmten und aufserdem sowohl aus Anthranil mit Essigsäureanhydrid wie beim Erhitzen der Acetylanthranilsäure, das einige Zeit vordem schon von Bredt und Hof[4]) erhaltene Acetylanthranil darstellbar ist.

---

1) Ber. 34, 1309 [1901] und Ber. 34, 3874 [1901].
2) Ber. 35, 3463—3485 [1902].
3) Ber. 35, 3470—3476 [1902].
4) Ber. 33, 29 [1900].

Seine Formulierung als Anhydrid der Acetylanthranilsäure ist durchaus verständlich, da, wie ich in der vorliegenden Arbeit glaube nachgewiesen zu haben, im Acetylanthranil wie in dem analogen Benzoylanthranil von Friedländer und Wleügel[1]) ein echtes Säureanhydrid vorliegt.

Indes, diese von Anschütz und Schmidt zu gunsten der Lactamformel des Anthranils:



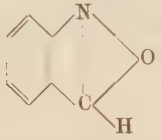
angeführten Argumente erlauben noch nicht, einen einwandsfreien Schlufs auf die Konstitution des *freien* Anthranils zu ziehen.

Von den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Körpern erhielten sie nur das Benzoylanthranilsäurephenylhydrazid und zwar beim allmählichen Erwärmen von Benzoylanthranil mit Phenylhydrazin auf 200°.

1) Ber. 16, 2227 [1883].

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Anthranils.



Das zu den Versuchen verwendete Anthranil wurde ohne nennenswerte Änderung nach den Angaben von P. Friedländer und Henriques[1]) aus o-Nitrobenzaldehyd (techn. Produkt) durch Reduktion mit Zinn und Eisessig dargestellt.

In die mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat unter Kühlung neutralisierte essigsaure Lösung wurde so lange Wasserdampf eingeleitet, bis eine Probe der Vorlage mit wässriger oder alkoholischer Quecksilberchloridlösung nicht mehr den weifsen Niederschlag des Anthranil-Quecksilberchloriddoppelsalzes gab. Nach dem Ausäthern und Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat oder geglühter Pottasche wurde der Ätherinhalt isoliert und zur Reinigung im Vakuum fraktioniert. Dabei ging die Hauptmenge des Anthranils bei einem Drucke von 18 mm bei 70—71° (äufsere Badtemperatur 110—140°) als hellgelbes, fast farbloses Öl über, das bei längerem Stehen an der Luft und am Licht, ähnlich wie Anilin, sich braun bis braunrot färbte.

Im Fraktionierkolben blieb ein in der Hitze zähflüssiger amorpher gelber Rückstand, der wohl als Polymerisationsprodukt des o-Amidobenzaldehydes anzusehen ist.

Die Ausbeute an reinem Anthranil betrug aus 50 g o-Nitrobenzaldehyd (techn. Produkt) meist ca. 25—30 g (ber.: 39,40 g).

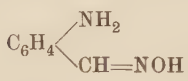
1) Ber. 15, 2105 [1882].

Bei längerem Stehen in verschlossener Flasche schied sich aus dem nicht fraktionierten Anthranil allmählich am Boden der Flasche ein scheinbar kristallinischer Niederschlag von gelblich-weifser Farbe ab, der unscharf bei 230° schmolz, in den meisten organischen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien unlöslich war, in verdünnten Säuren und Eisessig dagegen bei gelindem Erwärmen unter Gelb- bis Rotfärbung sich löste.

Da es nicht gelang, ihn in eine reine Form überzuführen, wurde von seiner Analyse und genaueren Untersuchung Abstand genommen. Anscheinend liegt in ihm der kondensierte o-Amidobenzaldehyd vor.

Anthranil und Hydroxylamin.

a) o-Amidobenzaldoxim.



8 g in Alkohol gelösten Anthranils wurden mit der vorher vereinigten Lösung von 9 g salzsaurem Hydroxylamin und 11 g doppelkohlensaurem Natrium in Wasser vereinigt und die nötigenfalls durch weiteren Zusatz von Alkohol erhaltene klare Flüssigkeit zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht. Konzentriert man danach die etwas braun gefärbte Flüssigkeit, so scheidet sich aus ihr beim Erkalten das Oxim des o-Amidobenzaldehydes in guter Ausbeute ab.

Aus Benzol umkristallisiert, erhält man lange, filzige, weiche, schneeweifse Nadeln vom Smp. 134—135°, die in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Wasser sind. In heissem Wasser jedoch, sowie in Alkalien und Säuren ist die Verbindung ziemlich löslich.

Analysen:

0,1354 g	Substanz	gaben	0,3048 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.
0,2132 g	„	„	0,4815 g CO_2 und 0,1137 g H_2O.
0,1510 g	„	„	0,3405 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.
0,1668 g	„	„	31,05 ccm N (bei 14° und 715 mm).
0,0726 g	„	„	13,05 ccm N (bei 14,25° und 722 mm).
0,1560 g	„	„	29 ccm N (bei 11° und 714,5 mm).

	C	H	N
Berechnet für: $C_7H_6N_2O$			
	62,68 %	4,47 %	20,89 %
Gefunden: I.	61,40 %	6,18 %	20,59 %
II.	61,59 %	5,92 %	20,74 %
III.	61,49 %	5,93 %	20,82 %
Berechnet für: $C_7H_8N_2O_2$			
	61,76 %	5,88 %	20,58 %

Um nachzuweisen, dafs in der Tat hier das Oxim des o-Amidobenzaldehydes entstanden war, wurde nach der von Friedländer[1]) angegebenen Methode o-Amidobenzaldehyd dargestellt und auf die gleiche Weise durch Hydroxylamin in das Oxim übergeführt.

Es ergab sich so eine völlige Identität durch den Schmelzpunkt, die Mischprobe, die Acetylierung zu Mono- und Diacetyl-o-Amidobenzaldoxim und endlich durch die o-Azidobenzaldehydbildung.

Nicht nur die reinen Substanzen aus Benzol zeigen den genau gleichen Smp. 134—135°, sondern auch das innige Gemisch dieser erhitzt, schmilzt bei derselben Temperatur.

Zur Darstellung der Mono-Acetylverbindung fügt man zum Oxim unter Vermeidung starker Erwärmung wenig Essigsäureanhydrid, digeriert, bis alles gelöst ist und setzt nach einiger Zeit zu der meist bald ganz erstarrenden Masse viel Wasser zu, dann scheidet sich daraus in guter Ausbeute die Monoacetylverbindung des o-Amidobenzaldoxims in feinen Kristallen ab, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, aus wenig Alkohol oder besser 50 % Alkohol in zugespitzten Blättchen vom Smp. 192—193° kristallisieren.

Das gleiche Produkt entsteht, wenn man das in der achtfachen Menge Pyridin gelöste Oxim mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid behandelt und die so erhaltene Lösung nach 24 Stunden mit Eis zersetzt, bis das sich ölig ausscheidende Produkt fest wird. Beide Verbindungen erwiesen sich als identisch mit dem von Bischler[2]) durch Oximierung des Acetyl-o-Amidobenzaldehydes schon dargestellten o-Acetaminobenzaldoxim vom Smp. 194°.

Läfst man dagegen zwei Moleküle Acetylchlorid in Pyridin auf das Oxim einwirken, so gelingt es nicht glatt, auch die =N—OH-Gruppe zu acylieren; wohl aber kann man durch direktes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid während einiger Minuten das Diacetyl-o-Amido-

1) Ber. 15, 2572 [1882].
2) Ber. 26, 1891 [1893].

benzaldoxim erhalten, welches aus Benzol in feinen weifsen prismatischen Nädelchen vom Smp. 128—129° kristallisiert. In seinem Verhalten zeigte es völlige Übereinstimmung mit dem von Gabriel und Meyer[1]) aus Nitrosomethyl-o-Amidobenzol und Essigsäureanhydrid beim Kochen erhaltenen Diacetylderivat vom Smp. 127,5—128,5°.

Endlich gibt das aus Anthranil durch Aufspaltung entstandene Oxim des o-Amidobenzaldehydes auch die von Bamberger und Demuth[2]) allgemein für o-Amidobenzaldoxime aufgefundene Reaktion: mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung behandelt, tritt Gelbfärbung auf; beim Alkalisieren mit Natronlauge nimmt die Farbintensität zu und beim Kochen macht sich der stechende Geruch des o-Azidobenzaldehydes deutlich bemerkbar.

Einwirkung freien Hydroxylamins auf Anthranil.

Das zu diesem Versuch erforderliche (feste) Hydroxylamin wurde nach der Angabe von Brühl[3]) durch Destillieren im Vakuum rein dargestellt, und zu den Reaktionen durch ganz gelindes Erwärmen vorsichtigt verflüssigt. Ich möchte an dieser Stelle nicht unterlassen, auf die von Wolffenstein und Groll[4]) angegebene interessante Notiz über die Explosionsfähigkeit des freien Hydroxylamins hinzuweisen. Nur wenige, nach beendeter Destillation im Fraktionierkolben zurückgebliebene Tropfen Hydroxylamins verursachten eine so heftige Explosion, dafs selbst das bei der Darstellung verwendete kupferne Wasserbad, die gufseisernen Ringe und Klammern glatt durchschlagen wurden. Es ist bei der Darstellung daher erforderlich, keine Vorsichtsmafsregel aufseracht zu lassen.

I. In der Wärme (o-Amidobenzaldoxim).

Kocht man 1 g Anthranil mit 0,5 g freien Hydroxylamins in etwas absolutem Alkohol ca. 1½—2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, so erstarrt die erkaltende Flüssigkeit zu einem gelblichweissen Kristallbrei, der aus Benzol zweimal umkristallisiert, den scharfen Smp. 134° zeigt und damit sich als das Oxim des o-Amidobenzaldehyds erweist.

---

1) Ber. 14, 2340 [1881].
2) Ber. 34, 1315 [1901].
3) Ber. 26, 2508 [1893].
4) Ber. 34, 2419 [1901].

II. Bei gewöhnlicher Temperatur (o-Hydroxylaminobenzaldoxim).

Läfst man dagegen unter Abkühlung einen grofsen Überschufs von freiem Hydroxylamin (2 g, ber. 1,08 g) auf in (3—5 g) absolutem Alkohol gelöstes Anthranil (4 g) in der Kälte einwirken, so bräunt sich nach einigen Stunden die Flüssigkeit allmählich und man kann nach ca. 24—30 Stunden aus dem Alkohol durch Abdunsten desselben bei ganz gelinder Wärme das o-Hydroxylaminobenzaldoxim (4,2 g) isolieren (ber. 5,1 g).

Aus viel Benzol kristallisiert es unter nur geringer Zersetzung in weissen prismatischen Nadeln, die bei 108—110° zusammensintern und bei 115° unter Zersetzung schmelzen. Beim Abkühlen des Bades wird es meist schnell wieder fest (das Thermometer zeigte 110°) und schmilzt dann, nochmals erhitzt, erst zwischen 150—160° zu einer braunschwarzen Füssigkeit. Diese Schmelzpunktserhöhung beruht auf der ausgesprochenen Neigung des Hydroxylaminobenzaldoxims, leicht in das o-Azoxybenzaldoxim überzugehen, wie weiter unten ausführlicher gezeigt werden wird.

Analysen:

0,18445 g Substanz gaben 0,3737 g CO_2 und 0,6914 g H_2O.

0,1910 g „ „ 32,8 ccm N bei 21,5° und 721 mm.

Berechnet für $C_7H_8N_2O_2$:

	C	H	N
Berechnet:	55,26 %	5,26 %	18,42 %
Gefunden:	55,25 %	5,50 %	18,47 %

Löslichkeitstabelle.

	Kalt:	Heifs:
Absol. Alkohol:	löslich	sehr leicht löslich
Sprit:	löslich	sehr leicht löslich
Methylalkohol:	löslich	sehr leicht löslich
Äther:	nicht leicht löslich	nicht leicht löslich
Essigäther:	löslich	leicht löslich
Benzol:	ziemlich schwer löslich	leichter löslich
Ligroïn:	fast unlöslich	sehr schwer löslich
Gasolin:	fast unlöslich	sehr schwer löslich
Chloroform:	schwer löslich	leichter löslich
CS_2:	schwer löslich	schwer löslich
Pyridin:	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Aceton:	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Eisessig:	ziemlich leicht löslich	leicht löslich

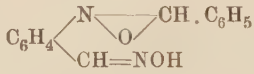
Verdünnte Säuren und Alkalien lösen die Verbindung ziemlich leicht auf, letztere unter Gelbfärbung.

Spaltung des o-Hydroxylaminobenzaldoxims.

Übergiefst man 0,5 g dieser Verbindung mit 30—40 ccm verd. (20—30 proz.) Schwefelsäure, so zeigt der auftretende Geruch nach Anthranil schon deutlich die entstandene Spaltung an. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die bräunlich gewordene Lösung gehen milchige Tropfen in die Vorlage über, die sich nach dem Ausäthern und Isolieren als reines, gelbliches Anthranil (ber. 0,39 g, gef. 0,30 g).

Zur Identificierung als solches wurde ein Teil des Öles in das bei 176—177° schmelzende Doppelsalz mit Sublimat übergeführt und der Rest mit freiem Hydrazinhydrat in das bei 120° schmelzende gelbe o-Hydroxylaminobenzalhydrazon verwandelt, welches weiter unten erst ausführlicher beschrieben wird.

Kondensation mit Benzaldehyd.



Zu der Lösung von 0,5 g o-Hydroxylaminobenzaldoxim in absolutem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Alkohol wurde unter gelindem Erwärmen ein Molekül Benzaldehyd (ber. 0,375 g, angewendet 0,4 g) eingetragen. Nach wenigen Minuten schied sich das neue Produkt (0,6 g, ber. 0,8 g) in gelblichweifsen Kristallen ab, die nach 24 Stunden abgesaugt, mit Sprit gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus Sprit oder absolutem Alkohol umkristallisiert wurden.

Das Benzyliden-o-Hydroxylaminobenzaldoxim bildet prachtvolle glänzende, schwach gelb gefärbte prismatische Nädelchen, die bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

Analysen:

0,1990 g Substanz gaben 0,5102 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.
0,1788 g „ „ 18,8 ccm N (bei 10° und 723 mm).

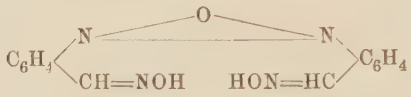
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:

	C	H	N
Berechnet:	70,00 %	5,00 %	11,66 %
Gefunden:	69,92 %	5,29 %	11,97 %

Der Körper löst sich leicht nur in Pyridin; in Äther, Benzol, Alkohol, Sprit und Methylalkohol dagegen kalt ziemlich schwer, etwas leichter beim Erwärmen, sehr schwer in CS_2, Chloroform, Ligroïn und Wasser.

Eisessig löst ihn — zumal in der Wärme — sehr leicht.

o-Azoxybenzaldoxim



aus o-Hydroxylaminobenzaldoxim

1. durch Erhitzen für sich.

Erhitzt man das Oxim des Anthranils über freier Flamme oder im Paraffinbad einige Zeit über seinen Schmelzpunkt, dafs starke Blasenentwicklung eintritt, die auch noch anhält, wenn man die Reaktionsmasse aus der Flamme entfernt, so erhält man nach dem Erkalten einen braunschwarzen festen kristallinischen Rückstand [1]), der in Benzol und Chloroform — auch beim Erhitzen — sehr schwer löslich ist. Aus heifsem absolutem Alkohol kristallisiert die neue Verbindung in feinen, schwer zu reinigenden, schwach gelben Nädelchen vom Smp. 206° (u. Zers.)

Dieser Schmelzpunkt, die Mischprobe mit dem nach den folgenden beiden Methoden dargestellten Produkte, sowie das sonstige Verhalten des neuen Körpers besonders zu Lösungsmitteln bewiesen die Richtigkeit der Annahme, dafs o-Azoxybenzaldoxim vorliege, welches von Bamberger und Demuth [2]) bei mehrtägiger Einwirkung freien Hydroxylamins (zwei Moleküle) auf Anthranil (ein Molekül) in alkoholischer Lösung als Nebenprodukt erhalten worden ist.

2. Durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in methylalkoholischer Lösung.

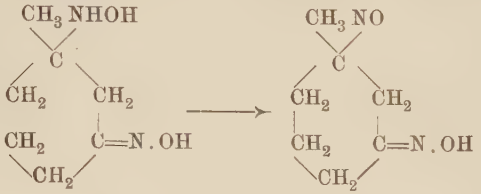
Statt des erhofften o-Nitrosobenzaldoxims erhält man aus o-Hydroxylaminobenzaldoxim durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in methylalkoholischer Lösung: o-Azoxybenzaldoxim.

---

1) Die Temperatur darf nicht zu hoch steigen und das Erhitzen nicht zu lange anhalten, da sonst der Rückstand stark verschmiert und selbst nach längerem Stehen unter Wasser nicht völlig erstarrt.

2) Ber. 34, 4021 [1901].

Zur Darstellung benutzte ich die von Harries und Atkinson[1]) bei der Oxydation des Oxaminomethylcyclohexenonoxims zu Nitrosomethylcyclohexenonoxim:



angegebene Vorschrift ohne bemerkenswerte Änderung: 1 g des Oxims wurde in einem mit Ansatzrohr und Kühler versehenen kleinen Rundkolben in 10—20 ccm Methylalkohol gelöst und in die kochende, fast farblose Solution in kleinen Anteilen trockenes (käufliches) gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Die Reduktion zu metallenem Quecksilber trat sofort ein; die Farbe der Lösung ging dabei stets in Rot bis Braunrot über.

Als durch überschüssiges Quecksilberoxyd die Färbung des am Boden befindlichen schwarzen Quecksilbers deutlich heller geworden war, wurde die vom Niederschlag durch Filtration befreite Lösung auf dem Wasserbade (durch Abdestillieren des Methylalkohols) stark eingeengt, nochmals filtriert und im Vakuumexsikkator der Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit wurden die am Boden des Gefäßes ausgeschiedenen, feinen, ziemlich stark verschmierten Kriställchen durch Abgießen der darüber befindlichen Lösung isoliert und mit Benzol gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,7 g, jedoch war sie bei den drei angesetzten Versuchen nicht stets die gleiche.

Reines Produkt konnte ich immer nur in sehr geringer Menge erhalten, da selbst absoluter Alkohol nicht recht zum Umkristallisieren geeignet war. Es löste sich allerdings der Körper in der Wärme dann leicht auf, kristallisierte aber selbst nach dem Kochen mit Tierkohle nur schwer und in nicht ganz reiner Form wieder heraus. Zur Erklärung dieser Tatsache muß berücksichtigt werden, daß bei der Darstellung unzweifelhaft — wie fast bei allen Reaktionen des Anthranils — kein einheitliches Produkt entsteht.

3. Durch Kochen mit Eisessig.

Bringt man 0,5 g Oxim mit wenig Eisessig ins Kochen und entfernt dann die Flamme, so vollzieht sich ebenfalls unter lebhafter

1) Ber. 35, 1171 [1902].

Reaktion die Bildung des o-Azoxybenzaldoxims. Aus der abgekühlten Lösung mit Wasser ausgefällt und mit Benzol gewaschen, bildet die Verbindung auf Ton eine verschmierte gelblichweifse Kristallmasse. Aus absolutem Alkohol kristallisieren feine gelblichweifse Nädelchen, die bei 195—200° zu sintern beginnen und bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Da es mir — auch zur Analyse — infolge zu geringen Materials nicht gelang, die Substanz in der gewünschten Reinheit zu erhalten, konnte ich die Angabe des Schmelzpunktes von Bamberger und Demuth[1]) 210—211° nicht bestätigen. Die Ergebnisse der Analyse aber sprechen offenbar dafür, dafs das gleiche Produkt vorliegt.

0,0942 g Substanz gaben 0,2043 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_3$:

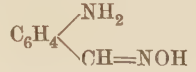
	C	H
Berechnet:	59,15 %	4,22 %
Gefunden:	59,14 %	4,88 %

Das o-Azoxybenzaldoxim ist löslich in Methylalkohol, Pyridin, Sprit, Essigäther und absolutem Alkohol — zumal in der Wärme; in Äther, Chloroform und Benzol ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Ligroïn, Gasolin und Wasser.

Eisessig eignet sich auch zum Umkristallisieren, jedoch scheint es sich dabei teilweise zu zersetzen, denn aus dem alkalisch gemachten Filtrat liefsen sich durch Äther die feinen Nädelchen des o-Amidobenzaldoxims gewinnen, welche aus Benzol umkristallisiert, scharf den Smp. 134—135° zeigten. Der gleiche Körper entsteht auch bei der Darstellung in erheblicher Menge und verursacht zum Teil die schlechte Ausbeute an o-Azoxybenzaldoxim.

Die Mischprobe mit dem durch Oxydation in methylalkoholischer Lösung entstandenen o-Azoxybenzaldoxim bewies endlich die Identität beider Produkte.

Energische Reduktion des o-Hydroxylaminobenzaldoxims mit Aluminiumamalgam.



Zu diesem Zwecke wurden nach der Vorschrift von Wislicenus[2]) 5—6 g Aluminiumgries ganz kurze Zeit mit ätherischer Quecksilber-

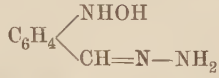
1) Ber. 34, 4021 [1901].

2) Journ. pract. Chem. 54, 55—56 [1896].

chloridlösung überschichtet, diese abgegossen und der Rückstand zwei bis drei Mal mit reinem wasserfreiem Äther nachgewaschen. Alsdann wurde die absolut ätherische Lösung des Oxims (0,5 g) mit diesem Amalgam 48 Stunden stehen gelassen unter zeitweiliger Hinzufügung eines Tropfen Wassers.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde die ätherische Lösung durch Filtration von dem reichlich gebildeten Aluminiumhydroxyd und unverändert gebliebenen Amalgam getrennt und der Äther abdestilliert. Als Rückstand blieb ein beim Erkalten schnell erstarrendes Öl (0,375 g), das aus Benzol in zu Büscheln vereinigten weifsen Nadeln vom Smp. 134—135° kristallisierte und sich somit als o-Amidobenzaldoxim erwies.

Anthranil und Hydrazinhydrat.



Das zur Kondensation mit Anthranil verwendete freie Hydrazinhydrat wurde nach der Vorschrift von Curtius und Schulz[1]) unter Benutzung der von Erdmann (Lehrbuch für anorg. Chem. pag. 209) gegebenen Vereinfachung dargestellt und zu den einzelnen Reaktionen der zwischen 117—121° übergehende Anteil verwendet.

Zur Darstellung des o-Hydroxylaminobenzalhydrazons wurden 4 g Anthranil in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 g) freien Hydrazinhydrates kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte bei längerem Stehen, schneller beim Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstabe die Lösung zu einem gelben Brei blättriger Kristalle, die abgesaugt und mit wenig 50proz. Alkohol nachgewaschen wurden. Aus dem Filtrat konnten nach nochmaligem Kochen mit etwas Hydrazinhydrat weitere Mengen der neuen Verbindung gewonnen werden.

Das o-Hydroxylaminobenzalhydrazon kristallisiert aus wenig absolutem Alkohol oder Sprit in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Blättchen, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

Analysen:

0,2238 g Substanz gaben 58 ccm N (23,5° und 722 mm).
0,1566 g „ „ 39,1 ccm N (9,5° und 711,5 mm).
0,1557 g „ „ 41 ccm N (23° und 719 mm).

---

1) Journ. pract. Chem. 42, 522—524 [1890]; vgl. auch Erdmann, Lehrbuch für anorg. Chem. pag. 209.

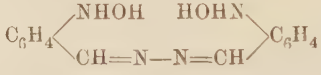
0,1857 g Substanz gaben 0,3804 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.
0,2407 g „ „ 0,4924 g CO_2 und 0,1324 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_9ON_3$:

	C	H	N
Berechnet:	55,62 %	5,96 %	27,81 %
Gefunden: I.	55,86 %	6,10 %	27,63 %
„ II.	55,79 %	6,11 %	28,03 %
„ III.	—	—	28,03 %

Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in absolutem Alkohol, Sprit, Methylalkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

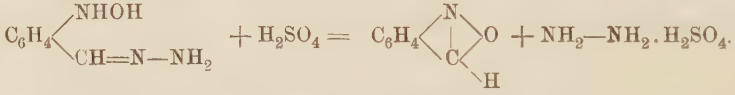
Bei längerem Aufbewahren, sowie auch beim Erhitzen in wässriger Lösung scheint sich der Körper unter Abspaltung von Hydrazin und Bildung des entsprechenden Aldazins:



zu zersetzen.

Spaltung des o-Hydroxylaminobenzalhydrazons.

Übergießt man diese Verbindung mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, so tritt schon in der Kälte die Spaltung in die Generatoren ein, wie an dem auftretenden Anthranilgeruch und der Ausscheidung von weißem Hydrazinsulfat leicht zu erkennen ist:



Aus der Flüssigkeit wurde das Anthranil mit Wasserdampf als hellgelbes, fast farbloses Öl abgetrieben und mit Äther der Vorlage entzogen. Der isolierte Rückstand erwies sich in der Tat als Anthranil, denn es gab nach kurzem Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wieder die an ihrer schönen kanariengelben Farbe leicht kenntlichen Blättchen des o-Hydroxylaminobenzalhydrazons vom Smp. 120 °, aus denen es durch Spaltung entstanden war. Mit wässriger Sublimatlösung bildete es ferner den charakteristischen Niederschlag des Doppelsalzes vom Smp. 176—177 °.

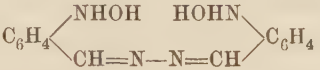
Das in dem schwefelsauren Rückstand ausgeschiedene Hydrazinsulfat wurde zur Identificierung in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, wobei sich in anfangs öliger, bald erstarrender Form das sym. Benzalhydrazon: Benzalazin (vom Smp. 92 ° Litt. 93 °) ausschied.

o-Hydroxylaminobenzalhydrazon und Benzaldehyd.

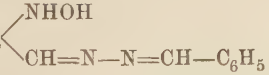
Einwirkung von einem Molekül Benzaldehyd.

Zu einer Lösung von 1,5 g o-Hydroxylaminobenzalhydrazon in absolutem Alkohol wurde unter Umschütteln tropfenweise die genau berechnete Menge Benzaldehyd (1 g) zugefügt. Die einfallenden Tropfen verursachten eine braungelbe bis rötliche Färbung, die indes beim Schütteln wieder verschwand, so lange nicht mehr als die theoretische Menge (ein Molekül) eingetragen wurde; gleichzeitig hatte die gelbe Farbe der ganzen Lösung stark an Intensität zugenommen. Nach wenigen Augenblicken schon kristallisierte das neue Produkt in gelben, prismatischen Nädelchen heraus. Die Menge des durch Kühlung von aufsen im ganzen ausgeschiedenen Produktes betrug 1,35 g; jedoch war es kein einheitliches Produkt, denn beim Umkristallisieren aus Alkohol war der Verlust an Substanz ein auffallend grofser und bei der genaueren Untersuchung zeigte es sich, dafs das Reaktionsprodukt aus einem in Alkohol ziemlich schwer löslichen und einem darin leicht löslichen Körper bestehe, wodurch die Reindarstellung des ersteren in starkem Mafse beeinträchtigt wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus ziemlich viel Sprit gelang es, das darin nicht leicht lösliche o-Hydroxylaminobenzalazin von dem gleichzeitig entstandenen, aus dem Filtrat durch Wasser leicht in reichlicher Menge isolierbaren Benzalazin zu trennen — und zwar in geringer Ausbeute, jedoch — ziemlicher Reinheit darzustellen.

0,1749 g Substanz gaben 0,4016 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.
0,1698 g „ „ 0,3905 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
0,1800 g „ „ 337 ccm N (12,5° und 712,4 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = 

	C	H	N
Berechnet:	62,22 %	5,18 %	20,74 %
Gefunden: I.	62,62 %	5,77 %	20,86 %
„ II.	62,72 %	5,51 %	—

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3$ = 

	C	H	N
Berechnet:	70,29 %	5,43 %	17,57 %

Zu den Analysen wurde das Material zweier verschiedener Darstellungen verwendet; dafs ihre Zahlenwerte trotz guter Übereinstimmung untereinander die Fehlergrenzen dennoch überschreiten, spricht offenbar noch für Verunreinigung durch Benzalazin.

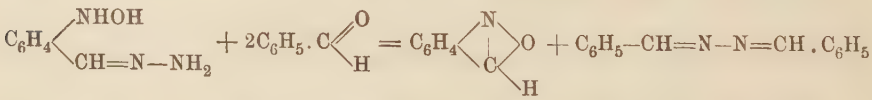
Aceton löst das in glänzenden, schwefelgelben, verfilzten prismatischen Nädelchen kristallisierende o-Hydroxylaminobenzalazin sehr leicht schon in der Kälte; Sprit, Alkohol und Essigäther dagegen leicht nur in der Wärme; in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es teilweise schwer löslich, in Ligroïn so gut wie unlöslich.

Schon beim Erhitzen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Anthranil zersetzt, denn aus der heifs klaren Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Anthranil als milchige Trübung in feinen Tröpfchen ab, die beim Erhitzen wieder verschwinden. Verdünnte Säuren und Alkalien führen die gleiche Spaltung herbei; erstere verursachen eine Rotfärbung der Lösung, letztere eine teilweise Verharzung.

Das bei der Reaktion gleichzeitig entstehende Benzalazin enthielt sämtlichen Benzaldehyd und konnte als dieses leicht durch den niedrigen Smp. (93°) identificiert werden.

Einwirkung von zwei Molekülen Benzaldehyd.

Aus dem unerwarteten Ergebnis bei der Einwirkung eines Moleküls Benzaldehyd auf ein Molekül o-Hydroxylaminobenzalhydrazon liefs sich mit ziemlicher Sicherheit schliefsen, dafs ein Überschufs dieses Reagenzes sämtliches Hydrazin zur Bildung von Benzalazin unter Abscheidung freien Anthranils verbrauchen werde.



Dieses ist auch in der Tat der Fall. Denn versetzt man die einem Molekül entsprechende Menge des Hydrazons direkt oder in alkoholischer Lösung unter gelindem Erwärmen mit Benzaldehyd (zwei Molekülen), so tritt Vertiefung in der Farbe der Lösung ein und nach längerem Stehen kristallisiert Benzalazin in rötlichgelben derben Nadeln vom Smp. (roh) 88—89° aus der Lösung heraus. Die aus Alkohol im Exsikkator durch langsames Verdunsten oder durch Umkristallisieren aus ca. 80proz. Alkohol erhaltenen Kristalle bildeten gelbe, glänzende, scharf zugespitzte Prismen vom Smp. 92°.

Zur Analyse wurde das aus absolutem Alkohol durch Verdunsten gewonnene, daher nicht völlig reine Material verwendet, woraus sich der etwas niedrige Kohlenstoffgehalt erklärt.

0,1555 g Substanz gaben 0,4573 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:

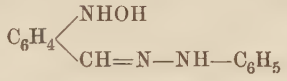
	C	H
Berechnet:	80,76 %	5,76 %
Gefunden:	80,20 %	5,95 %

Das so erhaltene Benzalazin entsprach durch seine leichte Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln, sowie in seinen sonstigen Eigenschaften dem zur Kontrolle aus Benzaldehyd (zwei Moleküle) und Hydrazinhydrat (ein Molekül) dargestellten Benzalazin. So gab es, mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit stehend, Abspaltung von Benzaldehyd, der durch Wasserdampf abgetrieben und leicht identificiert werden konnte:

$$C_6H_5.CH{=}N{-}N{=}CH{-}C_6H_5 + H_2SO_4 + 2H_2O = 2C_6H_5.C\begin{cases}O\\H\end{cases} + NH_2{-}NH_2.H_2SO_4$$

Anthranil und Phenylhydrazin.

$$C_6H_4\begin{cases}NHOH\\CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5\end{cases}$$



Kocht man eine Lösung von Anthranil in Benzol oder absolutem Alkohol mit Phenylhydrazin einige Zeit, so entsteht durch intermediäre Reduktion zu o-Amidobenzaldehyd unter gleichzeitiger Kondensation das o-Amidobenzalphenylhydrazon vom Smp. 223°.

Um aber zu dem Phenylhydrazon des Anthranils resp. des durch Wasseraufnahme daraus zuerst sich bildenden o-Hydroxylaminobenzaldehydes zu kommen, verfährt man am besten folgendermaſsen: zu dem Gemisch von 5 g Anthranil und 5 g Phenylhydrazin setzt man unter Umschütteln auf einmal 5—6 ccm Eisessig, wobei die Flüssigkeit sich sehr stark erwärmt. Nach wenigen Augenblicken schon erstarrt die rotbraune Lösung zu einem festen Kristallbrei des o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazons. Nach Zusatz von etwas Wasser entfernt man durch Absaugen die Essigsäure, preſst die mit etwas Alkohol gewaschenen Kristalle kurze Zeit — vor Licht geschützt — auf Ton und kristallisiert sie dann möglichst schnell aus nicht zu wenig absolutem Alkohol um.

In reiner Form bildet das o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon gelbliche bis bräunliche prismatische Nädelchen, die von ca. 140° an sich

dunkel färben und bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen. Da aber die Substanz an der Luft wie auch am Licht sich leicht zu zersetzen scheint, so sinkt der Schmelzpunkt sehr schnell und bleibt dann bei ca. 155° ziemlich konstant.

0,1740 g Substanz gaben 0,4383 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.
0,21785 g „ „ 0,54925 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
0,1540 g „ „ 26,2 ccm N (12,5° und 714 mm).
0,1582 g „ „ 26,8 ccm N (14,5° und 717 mm).

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O$:

	C	H	N
Berechnet:	68,72 %	5,72 %	18,50 %
Gefunden: I.	68,70 %	5,67 %	18,91 %
„ II.	68,76 %	5,83 %	18,74 %

Die Substanz löst sich sehr leicht in Aceton und Essigester, wobei die Flüssigkeit sich rötlich färbt; absoluter Alkohol, Sprit, Äther und Eisessig lösen sie nur in der Wärme leicht auf, letztere anscheinend unter Zersetzung, denn die Lösung zeigt rötliche Färbung; sehr schwer löslich ist sie in Benzol und Ligroïn.

In verdünnter Salzsäure löst sich die Substanz nur sehr wenig; in verdünnten Alkalien und Ammoniak gar nicht. Durch ihr Verhalten zu den letztgenannten Reagentien dokumentiert sie sich als echtes Phenylhydrazon.

In konzentrierter Salzsäure löst sich die Verbindung beim Erwärmen unter Zersetzung auf, denn die mit Wasser verdünnte abgekühlte Lösung trübt sich milchig und riecht deutlich nach Anthranil, das mit Äther sowohl aus der sauren wie durch Soda neutralisierten Lösung isoliert werden konnte.

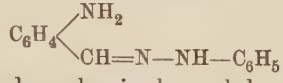
Sehr interessant ist das Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure. Trägt man die Verbindung in wenig Säure ein, so löst sie sich darin mit prachtvoller tiefblauer Farbe auf, die je nach der angewandten Menge längere oder kürzere Zeit beständig ist. Meist geht sie zuerst in blaugrün über, schlägt dann in dunkelgrün um und geht schliefslich in ein mifsfarbenes Braun über[1]). Zersetzt man die konzentriert-schwefelsaure Lösung sofort vorsichtig mit Wasser, dann tritt

1) Es scheint, als wenn diese Reaktion nur eine einfachere Form der Bülow'schen Reaktion für Phenylhydrazone ist, da sie — fast noch glatter — mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure eintritt. Es wird alsdann der von Zersetzungsprodukten oder aus der Luft herstammende Sauerstoff das Oxydationsmittel ersetzen.

sogleich die braune Farbe auf und der zugleich auftretende Geruch nach Anthranil bezeugt, dafs teilweise Spaltung eingetreten ist.

Glatt indes läfst sich die Regenerierung des Anthranils selbst beim Erhitzen mit ca. 30—40 proz. Schwefelsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf nicht erreichen, immerhin aber in dem Mafse, um das übergegangene gelbliche Öl durch Überführung in o-Hydroxylaminobenzalhydrazon vom Smp. 120° durch Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung als Anthranil zu charakterisieren.

o-Amidobenzalphenylhydrazon aus o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon.



Kocht man 2 g o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon mit 4—5 ccm Eisessig kurze Zeit über freier Flamme, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem rötlichgelben Kristallbrei, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Sprit nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde (1,2 g).

Die neue Verbindung kristallisiert aus Sprit in hellgelben Blättchen vom Smp. 223° und erwies sich identisch mit dem von Eliasberg und Friedländer[1]), sowie von Walther[2]) schon früher beschriebenen o-Amidobenzalphenylhydrazon[3]).

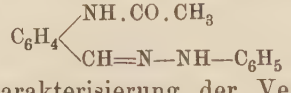
0,1477 g Substanz gaben 27,2 ccm N (bei 18,5° und 722,5 mm).
0,1528 g „ „ 0,4137 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:

	C	H	N
Berechnet:	73,93 %	6,16 %	19,90 %
Gefunden:	73,84 %	6,38 %	20,15 %

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn das o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon kurze Zeit zum Schmelzen erwärmt wird, wobei starke Blasenbildung eintritt. Die nach dem Erkalten erstarrte Kristallmasse schmolz nach dem Umkristallisieren aus Sprit bei 220—222°.

Monoacetyl-o-Amidobenzalphenylhydrazon.



Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung als o-Amidobenzalphenylhydrazon wurde das nach obiger Angabe durch Eisessig

1) Ber. 25, 1753 [1892].
2) Journ. pract. Chem. 53, 462 [1896].
3) Vgl. auch Gabriel und Leupold, Ber. 31, 2186 [1898].

erhaltene Produkt mit Essigsäureanhydrid erwärmt, wobei ein aus 70—80 proz. Alkohol in weifsen Nädelchen kristallisierendes Monoacetylderivat vom Smp. 186° entstand. Da aber das entsprechende Derivat aus o-Amidobenzalphenylhydrazon noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde zunächst nach der für o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon gemachten Angabe aus 1 g o-Amidobenzaldehyd in Eisessiglösung[1]) und etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin das o-Amidobenzalphenylhydrazon (1,60 g) dargestellt und dann in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid in gelinder Wärme behandelt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei feiner Kristallnädelchen, die aus wenig Alkohol umkristallisiert bei 180° anfingen zu sintern, bei 186° schmolzen.

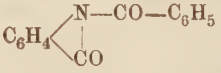
Der gleiche Körper entsteht auch, wenn man o-Amidobenzalphenylhydrazon mit Acetylchlorid in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen läfst.

0,10145 g Substanz gaben 0,2635 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

Berechnet für die Monoacetylverbindung $C_{15}H_{15}ON_3$:

	C	H
Berechnet:	71,14 %	5,92 %
Gefunden:	70,83 %	6,31 %

Benzoylanthranilsäureanhydrid (Benzoylanthranil).



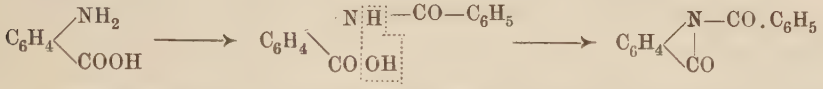
Darstellung durch Anhydrisierung der Benzoylanthranilsäure.

1. Aus Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in Pyridin.

Angelo Angeli und Franzesco Angelico[2]) erhielten zuerst das Benzoylanthranilsäureanhydrid durch Erhitzen der entsprechenden Säure mit Essigsäureanhydrid. Lange Zeit vorher schon war es von E. v. Meyer und Bellmann[3]) aus der Isatosäure und von Friedländer und Wleügel[4]) direkt aus Anthranil durch Erhitzen mit Benzoylchlorid als ein aus Benzol in weifsen Nadeln kristallisierendes Produkt

1) Wobei intensive Rotfärbung auftritt.
2) Gazz. chim. ital. 30, 268—283 [1900].
3) Journ. pract. Chem. 33, 18 [1886].
4) Ber. 16, 2229 [1883].

vom Smp. 123° dargestellt worden. Die gleiche Verbindung erhält man aus Anthranilsäure in Pyridin mit Benzoylchlorid oder als sekundär entstehendes Reaktionsprodukt, wenn man jene direkt mit dem gleichen Reagens erhitzt, wobei neben der Benzoylierung eine Anhydrisierung stattfindet:



Eine Lösung von 6 g Anthranilsäure (techn. Produkt) in 50—55 g Pyridin wurde unter Eiskühlung allmählich mit 6—7 g Benzoylchlorid versetzt und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Aus der nach dieser Zeit stark mit Eis verdünnten Pyridinlösung schied sich das Benzoylanthranilsäureanhydrid in guter Ausbeute ab (4—5 g), während die Benzoylanthranilsäure als Pyridinsalz in Lösung blieb.

Aus absolutem Alkohol, Sprit oder Benzol (mit etwas Ligroïn) kristallisiert es in weifsen, parallel auslöschenden rhombischen Nadeln vom Smp. 123°.

Diese leichte Bildung des Benzoylanthranilsäureanhydrids aus Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in Pyridin bestätigten Heller und Fiesselmann[1]) in ihrer unlängst erschienenen Abhandlung: „Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäure". Sie erhielten es ferner durch Erhitzen von Benzoylanthranilsäure in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in glatter Reaktion.

2. Direkt aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid beim Erhitzen.

5 g Anthranilsäure wurden in die eben ausreichende über freier Flamme erhitzte Menge Benzoylchlorid unter stetem Umschütteln eingetragen und so lange gekocht, bis die heftige Salzsäurentwicklung nachliefs. Die entstandene zähflüssige Reaktionsmasse wurde erkalten gelassen und längere Zeit mit Wasser digeriert, bis sie ganz fest geworden war. Der schliefslich nach längerem Behandeln mit gewöhnlicher überschüssiger Sodalösung auf dem Filter verbleibende Rückstand (9 g) kristallisierte aus Sprit in kleinen weifsen zu Wärzchen vereinigten linealförmigen, rektangulären, parallel auslöschenden Kristallblättchen, die scharf bei 122—123° schmolzen.

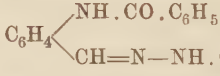
Bei einem anderen Versuch wurden 5 g Anthranilsäure in gleicher Weise behandelt, jedoch das zähflüssige Reaktionsprodukt drei Tage

1) Ann. d. Chem. 324, 118 [1902].

unter überschüssiger Sodalösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Selbst nach dieser Zeit war die Hauptmenge des Benzoylanthranilsäureanhydrids noch unverändert und schmolz aus Sprit gereinigt bei genau 122—123°.

Zur Identificierung der so erhaltenen Produkte mit dem von Angeli und Angelico einerseits und Friedländer und Wleügel andererseits erhaltenen wurde nach den Angaben dieser Forscher dargestelltes „Benzoylanthranil" zum Vergleich herangezogen, wobei sich völlige Übereinstimmung ergab. Schmilzt man z. B. Proben dieser Produkte gleichzeitig auf dem Uhrglas, so bilden sie eine homogene Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und, aus Sprit umkristallisiert, wiederum den Smp. 122—123° zeigt. Ebenso gleichen sie sich im Verhalten zu verdünnter Sodalösung, wenn man sie zwei Minuten lang damit zum Sieden erhitzt. Ein Teil bleibt dabei ungelöst, der andere läfst sich im Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure als Benzoylanthranilsäure vom Smp. 180° (aus Benzol) fällen.

Benzoylanthranilsäureanhydrid und Phenylhydrazin.



Der nahe Zusammenhang des Benzoylanthranilsäureanhydrids mit der entsprechenden Säure zeigt sich z. B. auch deutlich im Verhalten zu Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat, wobei Benzoylanthranilsäurephenylhydrazid und -Hydrazid gebildet werden.

Zur Darstellung des ersteren Körpers erwies sich folgender Weg als brauchbarster:

Man löst (0,5 g) Benzoylanthranilsäureanhydrid in wenig Pyridin, setzt etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin (0,4 g) und einige ccm (zwei) Eisessig unter Umschütteln hinzu und überläfst die dabei sich erwärmende Lösung einige Zeit sich selbst. Die leichte Löslichkeit und verhältnismäfsig grofse Beständigkeit des Benzoylanthranilsäureanhydrids in Pyridin [1]) war ausschlaggebend für die Wahl dieses Lösungsmittels; die Anwendung von Eisessig als Kondensationsmittel erfolgte, um die Bedingungen, unter denen die Bildung des o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazons aus Anthranil und Phenylhydrazin erfolgte, möglichst genau innezuhalten.

Zersetzt man nun nach längerem Stehen die Flüssigkeit mit Eis, so scheidet sich aus der gelb gefärbten Lösung das Benzoylanthranil-

1) Wovon ich mich durch einen Kontrollversuch überzeugte.

säurephenylhydrazid als rötlichgelber Kristallbrei (0,75 g) aus, der zur Reinigung aus ziemlich viel Alkohol oder Benzol umkristallisiert wurde. Man erhält so feine weifse prismatische Nädelchen, die bei 195—196° unter langsamer Gasentbindung schmelzen.

0,1440 g Substanz gaben 0,3822 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:

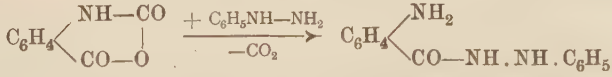
	C	H
Berechnet:	72,53 %	5,13 %
Gefunden:	72,38 %	5,40 %

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn Phenylhydrazin mit oder ohne Zusatz von Eisessig in alkoholischer Lösung auf Benzoylanthranil längere Zeit einwirkt.

Benzoylanthranilsäurephenylhydrazid (aus Isatosäure, Identificierung).

Versuche, durch Erhitzen von Benzoylanthranilsäuremethylester mit Phenylhydrazin zu dieser Substanz zu gelangen, ergaben kein brauchbares Resultat. Glatt jedoch erreicht man dies auf folgendem Wege:

Erhitzt man nach der Vorschrift von E. v. Meyer und Bellmann[1]) Isatosäure in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, bis die Kohlensäureentwicklung nachläfst, so entsteht in guter Ausbeute das o-Amidobenzoësäurephenylhydrazid (Anthranilsäurephenylhydrazid):



1 g dieser Verbindung wurde in 8 g Pyridin gelöst, unter Kühlung tropfenweise mit 0,7 g Benzoylchlorid versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus der alsdann auf Eis gegossenen Reaktionsflüssigkeit schied sich das Benzoylanthranilsäurephenylhydrazid anfangs als Öl ab, das indes beim Reiben sehr schnell kristallinisch erstarrte. Das durch Absaugen und Nachwaschen mit Sprit isolierte, gelbliche Produkt (1,25 g) wurde aus ziemlich viel Benzol oder Sprit gereinigt, woraus farblose, bei 196° unter Zersetzung schmelzende feine Nädelchen kristallisierten.

0,2039 g Substanz gaben 0,5425 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.
0,2059 g „ „ 23,7 ccm N (17,0° und 723,5 mm).

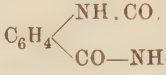
1) Journ. pract. Chem. 33, 18—31 [1886].

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:

	C	H	N
Berechnet:	72,53 %	5,13 %	12,68 %
Gefunden:	72,56 %	5,35 %	12,71 %

Mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung die Bülow'sche Reaktion: intensiv-violettrote Färbung tritt auf, die nach kurzer Zeit in schmutziggrün überging.

Benzoylanthranilsäureanhydrid und Hydrazinhydrat.



Das entsprechende -Hydrazid bildet sich ganz analog dem eben erwähnten Phenylhydrazid entweder beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzoylanthranilsäureanhydrid mit einem Überschufs von Hydrazinhydrat (Fraktion 117—121 °) oder bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen der Komponenten in Pyridin.

Der Unterschied in der Temperatur bewirkt demnach keinerlei Änderung im Verlauf der Reaktion.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert die neue Verbindung in schönen, farblosen Nädelchen, die bei 189,5—190 ° unter Zersetzung schmelzen.

0,1760 g Substanz gaben 0,4243 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$:

	C	H
Berechnet:	65,88 %	5,09 %
Gefunden:	65,27 %	5,27 %

Benzoylanthranilsäurehydrazid (Identificierung).

Trägt man 1,5 g des in Pyridin aus Anthranilsäuremethylester und Benzoylchlorid erhaltenen Benzoylanthranilsäuremethylesters in kleinen Anteilen in eine alkoholische Lösung überschüssigen Hydrazinhydrates (Fraktion 117—119 °) ein, so verflüssigt sich der bei 100—101 ° schmelzende Ester zunächst, ohne sich zu lösen. Nach ca. halbstündigem Kochen erstarrt das ölige Produkt in weifsen Nadeln, indem zugleich der Smp. auf 190 ° steigt. Das nach zweistündigem Kochen erhaltene Benzoylanthranilsäurehydrazid (1,45 g) kristallisiert aus Sprit, absolutem Alkohol oder viel Benzol in schneeweifsen, feinen Nädelchen, die bei 190 ° unter Zersetzung schmelzen.

0,1918 g Substanz gaben 0,4613 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.
0,1701 g „ „ 25,3 ccm N (17° und 723,5 mm).

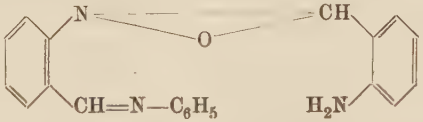
	C	H	N
Berechnet:	65,88 %	5,09 %	16,47 %
Gefunden:	66,02 %	5,43 %	16,43 %

Das Benzoylanthranilsäurehydrazid ist in warmem absolutem Alkohol, Aceton, Essigäther und auch Benzol ziemlich leicht löslich; in Äther, Chloroform und Sprit ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Gasolin und Ligroïn.

Mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure tritt eine intensiv orangegelbe Färbung auf, die aber bei Zusatz von Wasser unter gleichzeitiger Ausscheidung weifsen unveränderten Hydrazides wieder verschwindet.

Anthranil und Anilin.

Trotzdem die Versuche, Anthranil mit Ammoniak oder Aminen zu kondensieren, nach den Beobachtungen von Friedländer und Wleügel[1]) keine Aussicht auf Erfolg zu haben versprachen, unternahm ich sie dennoch, in der Hoffnung, zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Und in der Tat glückte es mir, wenigstens mit Anilin ein Reaktionsprodukt zu fassen, dem mit grofser Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines o-Amidobenzyliden-o-Hydroxylaminobenzalanilins zukommt:



Sie sicherzustellen, gelang mir bisher noch nicht, da die geringe Ausbeute bei der Darstellung die Gewinnung der erforderlichen Mengen verhinderte. Von den zahlreichen hierher gehörigen Versuchen seien folgende angeführt:

Beim Erwärmen scharf getrockneten Anthranils mit frisch destilliertem Anilin im Paraffinbad auf 70—80° liefs sich keinerlei Einwirkung konstatieren. Längeres Erhitzen auf 140—160° färbte die Masse braun bis schwarzbraun. Nach 24stündigem Stehen konnten aus dieser Reaktionsmasse mit Alkohol ganz geringe Mengen gelber Nädelchen isoliert werden. Der mit Wasserdampf behandelte Rückstand hinterliefs ein zwar festes, pulverisierbares aber anscheinend verharztes Produkt, denn es setzte allen Reinigungversuchen beharrlich Widerstand entgegen.

1) Ber. 15, 2109 [1882].

Auch der Versuch nach den Angaben von Walther und Kausch[1]) für p-Amidobenzaldehyd, durch Eintropfen berechneter Mengen Anthranils in eine zum Kochen erhitzte Lösung salzsauren Anilins in Wasser, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

In etwas besserer Ausbeute kann man die gelbe Verbindung erhalten, wenn man verdünnte Essigsäure als Kondensationsmittel verwendet. Alle Versuche, durch Variation der Mengen Anthranil oder Anilin, des Kondensationsmittels oder der Dauer der Einwirkung zu einer besseren als 10 proz. Ausbeute (bezogen auf Anthranil) zu gelangen, scheiterten bisher. Zweckmäfsig scheint es zu sein, für die Darstellung nicht mehr als 0,5—1 g Anthranil auf einmal zu verarbeiten.

Molekulare Mengen Anthranil und Anilin, von denen letzteres in der eben erforderlichen Menge verdünnter Essigsäure gelöst war, wurden vermischt und so viel Sprit zugefügt, dafs gerade eine klare Lösung eintrat; diese blieb 1—2 Tage in einem weiten offenen Reagensglas unter häufigem Umrühren stehen. Nach dieser Zeit bestand die Reaktionsflüssigkeit aus einem mit feinen goldgelben Nadeln durchsetzten dunkelbraunen zähen Öle.

Nach vorsichtigem Absaugen der überstehenden Lösung durch ein Filter und sofortigem Nachwaschen mit etwas verdünntem Sprit kann man ca. 0,05—0,1 g (aus 0,5—1 g Anthranil) fast reiner glänzender goldgelber Nadeln isolieren.

Aus der abgegossenen Flüssigkeit läfst sich unverändertes Anthranil und Anilin durch Wasserdampf abdestillieren; der beim Erkalten auch hier im Destillat hinterbleibende feste Rückstand wurde mit Äther extrahiert und bildete nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein zähes Öl, das nach längerem Stehen und Reiben fest wurde, indes weder durch organische Lösungsmittel noch verdünnte Säuren oder Alkalien zu reinigen war.

Die neue Verbindung kristallisiert aus absolutem Alkohol oder Sprit in prächtigen goldgelben prismatischen Nadeln, die von 165° ungefähr an sintern und bei 174° fast momentan schmelzen.

0,1687 g Substanz gaben 20,2 ccm N (11,5° und 724 mm).
0,1564 g „ „ 0,4362 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
0,1677 g „ „ 0,4682 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

1) Journ. pract. Chem. 56, 111 [1897].

Daraus berechnen sich folgende Prozentualwerte:

	C	H	N
Gefunden: I.	76,06 %	5,59 %	13,56 %
„ II.	76,14 %	5,61 %	—

Diesen Zahlen entspricht aber am besten ein Molekulargewicht von folgender Gröfse:

$C_{20}H_{17}ON_3$ mit der prozentischen Zusammensetzung:

	C	H	N
Berechnet:	76,19 %	5,39 %	13,33 %

Es ist somit die neue Verbindung entstanden aus zwei Molekülen Anthranil und einem Molekül Anilin unter Verlust eines Sauerstoffatomes.

Eine zur Kontrolle in Benzol nach der Landsberger'schen Methode vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die aus den Analysendaten berechnete Molekulargröfse:

0,3791 g Substanz, gelöst in 31,02 g Benzol, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,095 °.

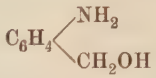
Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_3$:
Molekulargewicht berechnet: 315 Gefunden: 335.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Benzol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, weniger leicht in kaltem absoluten Alkohol, Sprit, Methylalkohol und Äther; selbst in Ligroïn ist sie löslich, jedoch nur in der Wärme; gar nicht dagegen in Wasser.

In verdünnten Säuren löst sie sich beim Erwärmen sehr leicht auf, anscheinend ohne Zersetzung; auf Zusatz von Sodalösung fallen gelbe Flocken aus, deren Identität infolge der zu geringen Menge nicht festgestellt werden konnte. Aus demselben Grunde war es mir auch versagt, eine Spaltung des Körpers zum Nachweis des Anilins auszuführen; die darauf abzielenden Vorversuche waren negativ. — Kocht man die Substanz kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so erstarrt beim Erkalten die Masse sehr schnell zu einem Brei feiner weifser Nadeln, die aus ziemlich viel absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 219—220 ° unter Zersetzung schmelzen. In Chloroform und Eisessig sind sie leicht löslich, in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Gasolin auc in der Wärme schwer löslich.

Zu einer Analyse reichte das Material indes nicht aus.

Reduktion des Anthranils mit Aluminiumamalgam.



In der (bei der Reduktion des o-Hydroxylaminobenzaldoxims zu o-Amidobenzaldoxim) beschriebenen Weise wurde 1 g Anthranil in ziemlich viel absolutem Äther mit Aluminiumamalgam 24 Stunden stehen gelassen. Die dabei stattfindende Reaktionswirkung erwies sich indes als zu schwach, denn nach dieser Zeit fand sich das Anthranil noch fast völlig unverändert im Äther vor. Es wurde daher durch häufigeres Zutropfen von Wasser und Aufkochen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade die Wirkung verstärkt und nach 24 Stunden von dem reichlich gebildeten Aluminiumhydroxyd abfiltriert und dreimal mit Äther nachgewaschen. Beim Verdunsten hinterliefs dieser ein sehr schnell in Nadeln erstarrendes Öl, das aus Benzol in schneeweifsen seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 82 – 83° kristallisierte (0,75—0,8 g).

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Friedländer[1]) schon früher beschriebenen o-Amidobenzylalkohol, wie sich aus dem Schmelzpunkt und den Analysenwerten des Monoacetylderivates ergibt.

Läfst man nämlich nach den Angaben von Söderbaum und Widmann[2]) auf die Verbindung in der Kälte Essigsäureanhydrid einwirken, so geht unter gleichzeitiger Erwärmung der Lösung die Bildung des Monoacetylderivates vor sich; aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit läfst es sich durch Äther in guter Ausbeute extrahieren.

Aus Benzol gereinigt, kristallisiert es in feinen, weifsen, verfilzten Nadeln vom Smp. 114—115°. Die Analyse bewies vollends, dafs es mit dem von Söderbaum und Widmann erhaltenen Acetyl-1-Amido-2-Oxymethylbenzol identisch ist.

0,1850 g Substanz gaben 0,4430 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:	C	H
Berechnet:	65,45 %	6,66 %
Gefunden:	65,30 %	6,91 %

1) Ber. 15, 2109 [1882]; 25, 2968 [1892]; 27, 1084 [1894].
2) Ber. 22, 1666—1667 [1889].

Reduktion des o-Nitrobenzalphenylhydrazons mit Aluminiumamalgam.

(Nachweis der Hydroxylaminnatur im Anthranil.)

Längere und heftige Einwirkung von Aluminiumamalgam auf eine ätherische Lösung von o-Nitrobenzalphenylhydrazon führt die Reduktion ziemlich glatt bis zum o-Amidobenzalphenylhydrazon; denn aus der annähernd farblos gewordenen Atherlösung restieren beim Verdunsten rötlichgelbe Kristalle, die, in wenig Sprit gereinigt, gelbliche Blättchen vom Smp. 220° bilden.

Es gelang mir indes, wenn auch bei weitem nicht quantitativ, durch geringe Modifikation der von Wislicenus[1]) angegebenen Methode die Reduktion des o-Nitrobenzalphenylhydrazons beim o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon festzuhalten.

Zu diesem Zweck wurden 3 g o-Nitrobenzalphenylhydrazon in einem Gemisch von Alkohol und Äther[2]) gelöst und über 5—6 g Aluminiumamalgam, die in bekannter Weise hergestellt waren, gegossen, alsdann 5—6 ccm Wasser in zwei Portionen zugefügt. Die Reaktion begann nach ganz kurzer Zeit; durch zeitweilige Kühlung von aufsen mit kaltem Wasser gelang es, die Flüssigkeit in mäfsigem Sieden zu erhalten.

Nach ca. 10—15 Minuten wurde schnell abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und letzterer verdunstet. Der Rückstand wurde ohne weiteres in einen Fraktionierkolben gebracht und mit ca. 40 % Schwefelsäure übergossen. Dabei zeigte sich deutlich der Geruch nach Anthranil. Mit Wasserdampf ging ein gelbliches Öl über (ca. 0,3 g), das scharf und zweifellos nach Anthranil roch. Ausgeäthert und isoliert erwies es sich de facto als Anthranil, das anscheinend nur wenig o-Nitrobenzaldehyd und o-Amidobenzaldehyd enthielt.

Der im Fraktionierkolben gebliebene feste Rückstand (ca. 1,0 g) bestand allem Anschein nach aus einem Gemisch von o-Nitro- und unzersetztem o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon neben kondensiertem o-Amidobenzaldehyd. Ersteres war kenntlich an der intensiven dunkelroten Farbe, das noch unzersetzt vorhandene o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon an der eintretenden blaugrünen Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure und der kondensierte o-Amidobenzaldehyd endlich liefs sich aus der schwefelsauren Lösung durch Alkali ausfällen. — Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion lag indes nicht im Rahmen dieser Arbeit.

1) Ber. 29, 494 [1896].

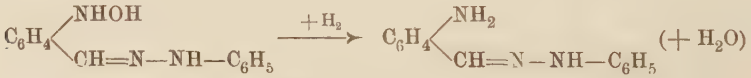
2) Äther allein löst nicht leicht genug.

Zum Nachweis des Öles als Anthranil wurde eine kleine Probe mit wässriger Quecksilberchloridlösung versetzt. Der gebildete weifse Niederschlag vom Smp. (roh) 173—174° wurde aus Sprit umkristallisiert und schmolz dann bei 176—177° (unter Zers.).

Der Rest des Öles wurde in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat kurze Zeit gekocht; nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem gelben Kristallbrei, der (roh) bei 118° (unter Zers.) aus Alkohol umkristallisiert bei 120° (unter Zers.) schmolz und sich somit als o-Hydroxylaminobenzalhydrazon erwies.

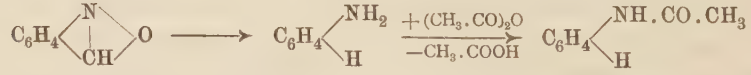
Wie Bamberger und Demuth zeigten, gelingt die Reduktion des Nitrokörpers zum Hydroxylaminoderivat ziemlich glatt, wenn man analog der von Bamberger für das Phenylhydroxylamin empfohlenen Darstellungsweise mit Zinkstaub und Wasser unter Zusatz von Chlorammonium arbeitet. So gewannen jene Forscher o-Hydroxylaminobenzaldoxim in guter Ausbeute aus o-Nitrobenzaldoxim.

Aus der Abspaltung von Anthranil aus dem oben erhaltenen intermediär entstehenden o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazon geht hervor, dafs bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthranil gleichzeitig mit der Kondensation eine Aufspaltung desselben zum o-Hydroxylaminobenzaldehyd erfolgt und daher dem entsprechenden Produkt die Formel eines o-Hydroxylaminobenzalphenylhydrazons zukommt. Hieraus erklärt sich auch der leichte Übergang in o-Amidobenzalphenylhydrazon:



Destillation von Anthranil über Zinkstaub.

Statt des erwarteten o-Toluidins erhält man aus Anthranil bei der Destillation über Zinkstaub neben einigen in geringer Menge auftretenden und daher zum Teil nicht genauer untersuchten Derivaten hauptsächlich Anilin, das als Acetanilid identificiert wurde.



Die Destillation wurde ohne Anwendung eines indifferenten Gases in einem einseitig geschlossenen am offenen Ende knieförmig gebogenen Verbrennungsrohr ausgeführt. Der untere Teil desselben war mit käuflichem Zinkstaub ca. 6—8 cm hoch angefüllt, auf dieses

wurde das durch Eintropfen von 5—6 g reinen Anthranils in Zinkstaub erhaltene körnige Gemisch ohne jede Schwierigkeit aufgefüllt, mit einer weiteren Schicht von 20—30 ccm käuflichen Zinkstaubes bedeckt und vorsichtig der durchaus erforderliche Kanal geklopft. Das so vorbereitete Rohr wurde langsam vom geschlossenen Ende her angeheizt und allmählich vollständig zur dunklen Rotglut erhitzt. Unter teilweiser Verkohlung und Ausstofsung eines stark alkalisch reagierenden weifsen Nebels ging die Reduktion vor sich. In die mit Eis gekühlte Vorlage destillierte langsam ein gelbes Öl, aus dem sich allmählich Kristalle abschieden. Gegen Ende der Destillation setzten sich am Knie des Rohres feine zitronengelbe Nädelchen eines stark indolartig riechenden Körpers an.

Das in der Vorlage aufgefangene Öl (3,75—4,0 g) wurde samt Kristallen nach Zusatz von etwas Wasser tüchtig mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; dabei blieb das feste Produkt gröfstenteils ungelöst selbst bei mehrmaliger Extraktion der Flüssigkeit mit Äther. Aus ihm restierte nach dem Verdunsten ein gelbes, der Hauptmenge nach flüssiges Produkt (0,85 g), das stark nach Benzonitril roch. Zur Reinigung und Trennung des öligen Bestandteiles vom festen wurde die ganze Menge von 0,85 g mit Wasserdampf destilliert, wobei ein gelblich-weifses Öl, anscheinend gröfstenteils Benzonitril überging; es wurde aus der Vorlage unter Zusatz von Kochsalz durch Äther isoliert (0,5 g). Die im Destillierkolben zurückgebliebene etwas verschmierte gelbbraune Kristallmasse wurde abfiltriert und der Rest durch Ausäthern zu isolieren versucht (0,2—0,25 g); sie zeigte den gleichen intensiven, an Fäces erinnernden Scatol- oder Methylketolgeruch, wie die am Knie des Rohres beobachteten Nädelchen.

Eine Reinigung des Körpers zum Zweck der Analyse erwies sich leider als fruchtlos.

Zum Nachweis des mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles als Benzonitril wurde der Rückstand von 0,5 g (s. oben) nach der von Radzewski[1]) vorgeschlagenen Methode in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Benzamid überzuführen gesucht. Nach einigem Schütteln bei 30—50° war der gröfsere Teil des Öles und zugleich der Geruch nach Benzonitril verschwunden; die mit Peroxyd nicht verseifbaren Öltropfen zeigten einen aldehydartig stechenden Geruch. Ihre Menge war zur genaueren Charakterisierung leider zu gering.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde darauf mit Äther durchgeschüttelt und aus ihm beim Verdunsten ein in weifsen Nadeln erstarrendes

1) Ber. 18, 355 [1885].

Produkt erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol annähernd den Schmelzpunkt des Benzamids zeigte: 122—123° (statt 127°).

Bei einem anderen analog angestellten Versuche bestand der aus Salzsäure mit Äther extrahierte Körper nach mehrtägigem Stehen an der Luft neben geringen Mengen Benzonitrils und Spuren von Indigo aus feinen weifsen prismatischen Nädelchen vom Smp. 210—215°, deren Zusammensetzung ebenfalls infolge zu geringer Menge unbekannt blieb.

Die ursprüngliche salzsaure Lösung wurde mit festem Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und ihr durch Äther 2,80 g eines braunroten stark basisch riechenden Öles entzogen. Die Ätherschicht zeigte eine grünlichgelbe Fluorescenz. Das anfänglich als o-Toluidin angesprochene Öl erwies sich indes sehr bald durch die Chlorkalkreaktion als Anilin. Die dadurch hervorgerufene violette Färbung war so intensiv, dafs sie erst bei starkem Verdünnen mit Wasser deutlich sichtbar wurde.

Ferner zeigte das mit Quecksilberchlorid sofort sich bildende, aus Benzol umkristallisierte Doppelsalz nicht den von Klein[1]) für o-Toluidin und Sublimat angegebenen Smp. 113—115°, sondern es fing erst bei 130° an zu sintern und wurde unscharf bei 180° unter Purpurfärbung[2]) ganz flüssig.

Am geeignetsten zur einwandsfreien Unterscheidung zwischen o-Toluidin und Anilin erschien mir die Monoacetylverbindung und ihre Analyse trotz des sehr nahe beieinander liegenden Schmelzpunktes beider Substanzen. Mit Essigsäureanhydrid entstand nach kurzem Kochen ein farbloses Acetylderivat in nur geringer, jedoch zum Schmelzpunktsvergleich und Analyse durchaus hinreichender Ausbeute. Zweckmäfsiger ist es, die Acetylierung durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig am Rückflufskühler zu erreichen.

Zur Kontrolle wurde aus käuflichem o-Toluidin auf gleiche Weise das Monoacetylderivat dargestellt. Während aber diese Verbindung in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 100—105° anfängt zu sintern und schon bei 111—112° ganz geschmolzen war, verflüssigte sich das aus Anthranil gewonnene Produkt erst bei genau 115—116°. Noch klarer trat der Unterschied zutage, als ein Ge-

1) Ber. 11, 744 [1878].

2) Es scheint diese Färbung auf Spuren von o-Toluidin hinzuweisen, welche bei Gegenwart des Oxydationsmittels ($HgCl_2$) mit dem Anilin die Bildung von Fuchsin bewirkten.

misch beider erhitzt wurde. Der Schmelzpunkt war stark gefallen und lag durchaus unscharf bei 75—95°.

Es konnte also nur Antifebrin vorliegen und der Vergleich mit käuflichem reinen gab folgendes Ergebnis: der Schmelzpunkt der beiden nebeneinander im Bad erhitzten Substanzen lag scharf bei 115—116°, das Gemisch beider schmolz bei der gleichen Temperatur; selbst das zu homogener klarer Flüssigkeit geschmolzene und wieder erstarrte Gemisch behielt genau denselben Schmelzpunkt.

Zum Überfluſs analysierte ich die Verbindung und erhielt auch da die auf Acetanilid stimmenden Daten:

0,1694 g Substanz gaben 0,4426 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.

Berechnet für C_8H_9ON (Acetanilid):	C	H
Berechnet:	71,11 %	6,66 %
Gefunden:	71,26 %	7,05 %

Berechnet für $C_9H_{11}ON$ (Monoacetyl-o-Toluidin):	C	H
Berechnet:	72,48 %	7,38 %

Anthranil und Phosphorhalogenide.

Schon Friedländer und Wleügel, die Entdecker des Anthranils, versuchten den Sauerstoff im Anthranil durch Halogen zu ersetzen, ohne aber zu einem positiven Resultate zu gelangen [1]). Die von mir angestellten Versuche, durch Phosphorhalogenide wie bei Aldehyden und Ketonen zu einem Dichlorid zu kommen, brachten kein besseres Ergebnis. Interessant ist die Bildung eines an der Luft sich fast momentan zersetzenden lockeren Additionsproduktes, das anscheinend aus den einem Molekül Phosphorpentachlorid und einem Molekül Anthranil entsprechenden Mengen zusammengesetzt ist.

Mit Phosphoroxychlorid liefs sich keine Einwirkung auf Anthranil konstatieren.

Ein Molekül Anthranil und zwei Moleküle Phosphorpentachlorid reagierten sowohl in wasserfreiem Benzol als Chloroform stets unter Verschmierung.

Bringt man dagegen molekulare Mengen dieser Reagentien in wasserfreiem Benzol zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt starke Salzsäureentwicklung auf. Als diese nachgelassen hatte,

1) Ber. 15, 2105 [1882].

versuchte ich, nach dem Abdunsten des überschüssigen Benzols, durch Fraktionieren unter vermindertem Druck das gesuchte Chlorid zu isolieren. Indes bei einer Temperatur im Ölbad von 70—75° und einem Druck von ca. 60 mm schäumte die Reaktionsflüssigkeit plötzlich stark auf und erstarrte zu einer porösen Masse, die sich aber mit indifferenten Lösungsmitteln nicht reinigen liefs; mit Wasser konnte daraus wieder Anthranil abgespalten werden, das durch Sublimatlösung als die bekannte Doppelverbindung vom Smp. 176—177° charakterisiert wurde.

Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur durch Anwendung von wasserfreiem Chloroform an Stelle des Benzols ergab nur insofern ein besseres Resultat, als es die Bildung des genannten lockeren Additionsproduktes begünstigte. Giefst man die Lösungen von (je) einem Molekül Anthranil und einem Molekül Phosphorpentachlorid zu einander und kühlt gut ab, so kristallisieren aus der entstandenen roten Lösung feine, gelbe Nädelchen, die auf Ton gebracht sehr schnell zerfliefsen, ohne einen isolierbaren Rückstand zu hinterlassen. Erhitzt man davon eine flüchtig auf Ton gepreſste Probe im Schmelzröhrchen, so fängt sie bei ca. 75—80° an, unter Verfärbung zu sintern und schmilzt bei 96° unter stürmischer Zersetzung.

Aus anderen organischen, indifferenten Lösungsmitteln liefs sich diese Verbindung nicht umkristallisieren. Mit Alkohol zersetzt sie sich naturgemäfs heftig, ebenso mit Wasser unter Abscheidung von Anthranil, das durch Kochen mit Hydrazinhydrat in o-Hydroxylaminobenzalhydrazon vom Smp. 120° übergeführt wurde.

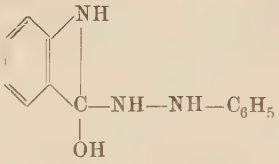
Selbst im Vakuumexsikkator zerfloſs die Verbindung schon nach wenigen Minuten, so dafs es unmöglich war, zur Bestimmung des Phosphorgehaltes durch Magnesiamischung einen Teil der Verbindung abzuwägen.

Es wurden daher die Versuche damit abgebrochen.

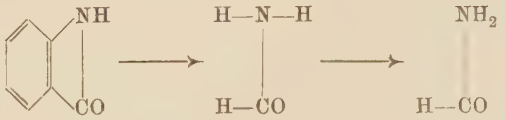
Zur Kenntnis des Benzamids.

Einleitung und Theoretischer Teil.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde schon darauf hingewiesen, dafs das Ergebnis bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthranil [1]), welche anscheinend zu einem Phenylhydrazonhydrat von der Konstitution:

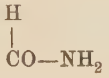


geführt hatte, mir den Gedanken nahelegte, es könnten auch andere carbonylhaltige Verbindungen, speziell diejenigen mit der Gruppierung —CO—NH— ein derartiges Verhalten zeigen. Denkt man sich nämlich den bei der Reaktion in Betracht kommenden Teil des Anthranils aus dem Benzolkern herausgeschält, so kommt man — unter gleichzeitigem Ersatz des Phenylenrestes (C_6H_4—) durch zwei benachbarte Wasserstoffatome — zu einer Verbindung:



Formamid

welche als einfachster Repräsentant dieser Atomordnung angesehen werden kann, zum Formamid:



Da nun aber beim Anthranil angenommen werden mufste, dafs die Addition von Phenylhydrazin an die Carbonyldoppelbindung sowohl

1) Unter Zugrundelegung der Lactamformel.

auf den acidificierenden Einfluſs des Phenylenrestes wie auch zum Teil auf den der Imingruppe zurückzuführen sei, so wurde zunächst nicht das Formamid, sondern der ihm entsprechende einfachste Vertreter der aromatischen Reihe, das Benzamid:

$$C_6H_5—CO—NH_2$$

einem genaueren Studium im Verhalten zu Phenylhydrazin unterzogen, da bei ihm infolge des — allerdings nicht stark — negativen Einflusses des Phenylrestes (C_6H_5—) eine gröfsere Beweglichkeit der Carbonyldoppelbindung zu erwarten war.

Just[1]), welcher das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Säureamide, darunter gegen Benzamid, schon vor längeren Jahren zum Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gemacht hatte, kam zu dem Ergebnis, dafs „molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Säureamiden in der Weise auf einander reagieren, dafs die einem Molekül entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartige Derivate des Phenylhydrazins ihre Entstehung nehmen".

Aber in Anbetracht der Bedingungen, unter welchen Just die Reaktion vornahm (Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur) war ein anderer Verlauf der Reaktion von vornherein unwahrscheinlich, da ja bekanntlich die Bindung der Carbonyl- an die Amidgruppe in den Säureamiden eine ungleich viel schwächere ist als die der Alkyle mit den Amingruppen. So erhielt denn Just ausnahmslos das Hydrazid der dem angewendeten Amid entsprechenden Säure z. B. beim Benzamid:

$$C_6H_5—CO—NH_2 + NH_2—NH—C_6H_5 = C_6H_5—CO—NH—NH—C_6H_5 + NH_3$$

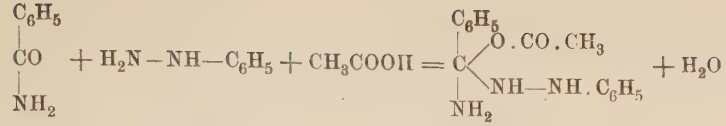
Benzoësäurephenylhydrazid.

Da die Bildung des aus Anthranil erhaltenen Phenylhydrazons bei Gegenwart von Eisessig erfolgt war, so versuchte ich zunächst in der gleichen Weise zu einem Reaktionsprodukt zwischen Benzamid und Phenylhydrazin zu gelangen.

Allein trotz zahlreicher Versuche erhielt ich immer Benzamid unverändert zurück. Erst die Anwendung verdünnter Essigsäure in der Wärme als Kondensationsmittel führte in überraschend glatter Reaktion zu einer neuen Verbindung, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich gegangen zu sein schien:

---

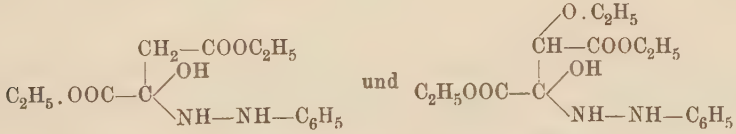
1) Ber. 19, 1201 [1886].



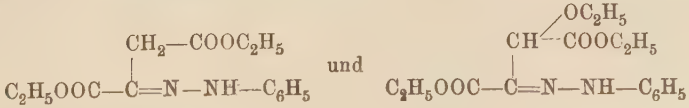
Aus den Analysendaten ergab sich zunächst nur, dafs ein Molekül Benzamid mit einem Molekül Phenylhydrazin additionell zusammengetreten waren unter gleichzeitiger Beteiligung der Essigsäure an der Reaktion, welche in Form ihres Acetylrestes im Molekül vorhanden war; eine in Benzollösung nach der Beckmann'schen Methode durch Siedepunktserhöhung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung sprach gleichfalls für diese Annahme.

Derartige Additionen von Phenylhydrazin an Carbonylgruppen sind schon lange bekannt; die dabei entstehenden Verbindungen lassen sich ziemlich leicht durch ihr Verhalten zu Alkalien unterscheiden. So beschreiben v. Baeyer und Kochendörfer[1]) ein Additionsprodukt von drei Molekülen Phenylhydrazin an ein Molekül Phloroglucin und zwei Molekülen Phenylhydrazin an ein Molekül Resorcin von salzartigem Charakter, welcher sich in der leichten Abspaltbarkeit von Phenylhydrazin schon mit kalten verdünnten Alkalien deutlich dokumentiert.

Später zeigten Wislicenus und Scheidt[2]) in ihrer Arbeit: „Über eine salzartige Verbindung des Phenylhydrazins mit Oxalessigester", dafs es gelingt, an die Ketogruppe des Oxalessigesters und Äthoxylessigesters Phenylhydrazin zu addieren, wenn man in ätherischer Lösung unter Abkühlung auf 0° arbeitet; dabei entstehen folgende Hydrate:



die sehr leicht durch Wasseraustritt in die entsprechenden Phenylhydrazone:

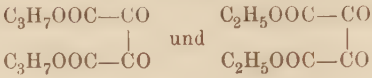


überzugehen vermögen.

---

1) Ber. 22, 2189 [1889].
2) Ber. 24, 3006 [1891]; Ber. 24, 4210 [1891].

Vier Jahre danach machten Anschütz und Pauly[1]) beim Dioxobernsteinsäurepropyl- und -äthylester:

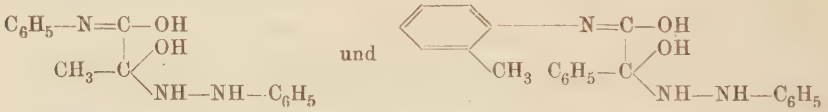


die analoge Beobachtung.

Aber auch diese Verbindungen werden schon durch kalte verdünnte Natronlauge unter Abscheidung von Phenylhydrazin zersetzt.

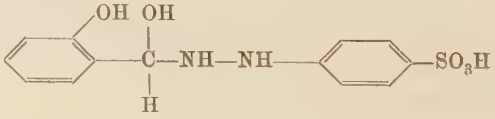
Erst Nef[2]) gelang es in seiner interessanten Arbeit: „Über das zweiwertige Kohlenstoffatom“ Phenylhydrazonhydrate darzustellen, die selbst in der Wärme gegen Alkali beständig sind und aufserdem den glatten Übergang in die entsprechenden Phenylhydrazone zeigen. So gewann er aus Brenztraubensäureanilid und Benzoylameisensäuretoluid:

mit Phenylhydrazin Körper, die durch ihre Hydratform sich den v. Baeyer und Wislicenus beschriebenen eng an die Seite stellen, im Gegensatz zu diesen aber selbst beim Erwärmen mit Alkalien kein Phenylhydrazin abspalten:



Unlängst zeigten Biltz, Maué und Sieden[3]), dafs dem Carbonyl der Aldehydgruppe:

in gleicher Weise die Fähigkeit zukommt, derartige Additionsprodukte zu liefern, wenn man statt freien Phenylhydrazins ihre p-Sulfosäure oder deren Natriumsalz anwendet. So erhielten sie z. B. aus Salicylaldehyd und Phenylhydrazin-p-sulfosäure in wässriger Lösung die gelben Nädelchen des Salicylaldehydphenylhydrazon-p-sulfosäurehydrats von der Formel:

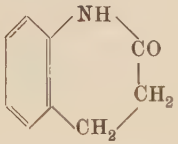


1) Ber. 28, 64—69 [1895].

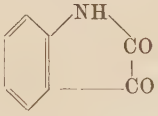
2) Ann. d. Chem. 270, 319 [1892]; 270, 300 [1892].

3) Ber. 35, 2000 [1902].

In diesen angeführten Beispielen ist mit Ausnahme des letzteren das Carbonyl beiderseits an C gebunden. Für die Atomgruppierung —CO—NH—, entweder in ringförmiger Anordnung, wie im Hydrocarbostyril:



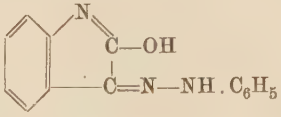
oder Isatin (vgl. Anm.)



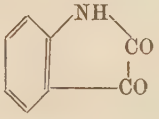
oder in offener Kette, wie in den Säureamiden und den durch Säureradikale substituierten Ammoniakderivaten lagen meines Wissens bis vor kurzem noch keine Beobachtungen darüber vor, dafs die Carbonylgruppe mit Phenylhydrazin unter Bildung von Hydraten oder normalen Phenylhydrazonen zu reagieren vermöge. Da berichteten vor einiger Zeit zuerst Petrenko-Kritschenko und Mosseschwili[1]) in einer vorläufigen Mitteilung über eine derartige Reaktion beim Lutidon

---

Anm.: Isatin bildet nach den Untersuchungen von E. Fischer (Ber. 17, 577 [1884]), sowie von Schunk und Marchlewski (Ber. 28, 543 [1895]) nur ein Monophenylhydrazon von der Formel:



Nach der neueren Anschauung, der zufolge dem Isatin die hier in betracht kommende Formel:

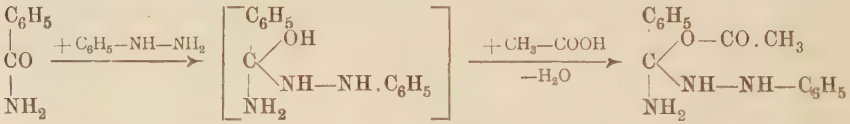


zukommt, wäre die Bildung eines Diphenylhydrazons nicht ausgeschlossen, scheint aber bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein.

1) Journ. pract. Chem. 64, 496 [1901].

(vgl. Anm.), welches in essigsaurer Lösung glatt ein normales Phenylhydrazon bildet. Trotzdem dabei die erste Phase der Reaktion, die Anlagerung von Phenylhydrazin an die Carbonylgruppe zum entsprechenden Phenylhydrazonhydrat von den genannten Forschern anscheinend nicht beobachtet wurde, sah ich doch allein schon in der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Lutidon gegen Phenylhydrazin eine Bestätigung für die beim Benzamid und Anthranil gemachte Annahme.

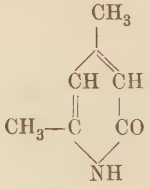
Welchen Verlauf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzamid bei Gegenwart verdünnter Essigsäure als Kondensationsmittel in ihren einzelnen Phasen genommen hatte, war ohne weiteres nicht erkennbar. Drei Möglichkeiten kamen dafür anfangs in betracht: das Nächstliegendste war, in Analogie mit dem Anthranil-Phenylhydrazin-Additionsprodukt und den Nef'schen Verbindungen anzunehmen, es habe sich zunächst Phenylhydrazin an die Carbonyldoppelbindung des Benzamids addiert und nachträglich eine Acetylierung der dabei gebildeten —OH-Gruppe stattgefunden:



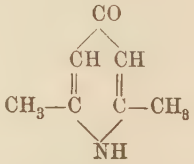
Oder aber es war denkbar, dafs die Essigsäure in die freie Amidogruppe eingetreten war, wenngleich eine derartige Annahme dem

---

Anm.: Ich nehme an, dafs die genannten Verfasser unter „Lutidon" das (Beilstein IV, pag. 128) mit Mesitenlactam oder 6-Pseudolutidostyril:

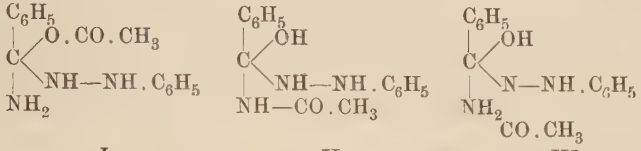


bezeichnete Pyridinderivat verstehen. Das 2,6-Dimetylpyridon:



käme hier natürlich nicht in betracht.

Charakter der Säureamide nicht entsprach; und endlich konnte auch eine Acetylierung der dem Carbonyl des Benzamids zunächst befindlichen Imingruppe des Phenylhydrazins nachträglich erfolgt sein, so dafs a principio zwischen folgenden Konstitutionsformeln zu entscheiden war:



I. II. III.

Von diesen hatte Formel II am wenigsten Wahrscheinlichkeit für sich. Denn abgesehen davon, dafs die $—NH_2$-Gruppe in den Säureamiden schwer zu acetylieren ist, sprach vor allem auch die glatte Löslichkeit der neuen Verbindung in kalter verdünnter Salzsäure dagegen, ein Umstand, der die Anwesenheit einer freien Amidogruppe vorauszusetzen schien. Gegen Formel III liefs sich geltend machen, dafs beim Erhitzen der neuen Verbindung mit verdünnten Säuren wie mit Alkalien freies Phenylhydrazin leicht regeneriert werden konnte.

Ich entschied mich daher zunächst für die Formel I, wonach die Substanz als ein Acetyl-benzamidphenylhydrazonhydrat anzusprechen war, als ich im Verein mit Herrn Prof. Einhorn in einer vorläufigen Mitteilung die Resultate der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Gruppierung —CO—NH— speziell auf Benzamid veröffentlichte [1]).

Erst nach dem Erscheinen dieser Arbeit konnte ich die speziellere experimentelle Prüfung der Formel III vornehmen, nach der die neue Verbindung aus Acetylphenylhydrazin und Benzamid ebenfalls zugänglich sein mufste. Ich unterwarf daher diese beiden Substanzen zunächst der Einwirkung verdünnter Essigsäure in der Wärme und erhielt dabei unerwarteterweise in fast quantitativer Ausbeute die gleiche Verbindung wie aus Benzamid und freiem Phenylhydrazin. Noch überraschender war das Resultat, dafs selbst beim Zusammenschmelzen von Acetylphenylhydrazin und Benzamid der gleiche Körper entstand.

Demnach war beim Erwärmen des Phenylhydrazins in der verdünnten Essigsäure zunächst dessen freie Amidogruppe acetyliert worden; das dadurch entstandene Acetylphenylhydrazin hatte sich

1) Buhlmann und Einhorn: „Zur Kenntnis des Anthranils“. (Ber. 34, 3788 [1901]).

dann allem Anschein nach an die im Benzamid vorhandene Carbonylgruppe addiert unter Bildung eines Benzamid-acetylphenylhydrazonhydrates im Sinne der Gleichungen:

1. $C_6H_5—NH—NH_2 + CH_3—COOH = C_6H_5—NH—NH—CO.CH_3 + H_2O$

2. $C_6H_5—CO—NH_2 + CH_3.CO—NH—NH—C_6H_5 = C(C_6H_5)(OH)(NH_2)(N—NH—C_6H_5)(CO—CH_3)$

Mit dieser Auffassung stand aber anfänglich nicht im Einklang, dafs beim Erwärmen der Verbindung mit verdünnten Säuren und Alkalien ein Teil des Phenylhydrazins leicht zurückgebildet wurde. Denn es war von vornherein nicht zu erwarten, dafs die Acetylgruppe schon unter diesen Bedingungen abspaltbar sein werde. Indes, vergleichende Versuche mit freiem Acetylphenylhydrazin überzeugten mich, dafs beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sowohl wie mit Alkalien ein Teil des Phenylhydrazins regenerierbar ist, und zwar entsprach seine Menge durchaus der, welche ich bei der Spaltung der Benzamidverbindung erhalten hatte.

Für die Anwesenheit von Acetylphenylhydrazin im Molekül sprach auch der Umstand, dafs das neue Derivat die Bülow'sche Reaktion für die symmetrischen Säurephenylhydrazide zeigte: in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure trat auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine prachtvolle rote bis purpurrote Farbe auf.

Bevor ich der Frage näher trete, ob das Benzamidderivat einer der beiden vorher beschriebenen Klassen von Phenylhydrazinadditionsprodukten, die sich durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden, anzureihen sei oder ob ihm vielleicht eine ganz andere Konstitution zugrunde liegt, möchte ich kurz sein Verhalten genauer skizzieren.

Trotzdem die theoretische Berechnung aus den Analysenwerten ergeben hatte, dafs Benzamid unverändert im Molekül vorhanden sei, mufste dieses doch in erster Linie einwandsfrei nachgewiesen werden. Dazu benutzte ich die bekannte Tatsache, dafs Säureamide gegen konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte beständig sind, wie aus der Darstellung (aus Nitrilen) klar hervorgeht. So wurde nach ca. viertägiger Einwirkung dieser Reagentien aus der vorsichtig mit Eis verdünnten schwefelsauren (resp. salzsauren) Lösung durch Äther unverändertes Benzamid neben Essigsäure isoliert, während im sauren Filtrat freies Phenylhydrazin allerdings nur in sehr geringer Menge neben Acetylphenylhydrazin nachweisbar war.

Zur Identificierung des Benzamids wurde die charakteristische Briefcouvertform der Kristalle aus absolutem Alkohol oder Sprit und der Schmelzpunktsvergleich, sowie die Mischprobe mit käuflichem Benzamid (von Kahlbaum)[1]) für hinreichend erachtet. Die Essigsäure liefs sich sowohl durch den Geruch als besonders in Form ihres Natriumsalzes durch die mit Arsentrioxyd eintretende Kakodylbildung leicht identificieren. Das freie Phenylhydrazin endlich wurde zur Charakterisierung mit Benzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung in die gelben Nädelchen des Benzalphenylhydrazons vom Smp. 155° übergeführt.

In kalten Alkalien ist die Verbindung unlöslich; selbst kurzes Erwärmen mit ziemlich starker Soda- und Natronlaugelösung bewirkte nur, dafs sie sich (infolge des über 100° liegenden Siedepunktes der Alkalilösung) verflüssigte und als Öl auf der Oberfläche schwamm, um beim Erkalten zu farblosen Kristallen unverändert wieder zu erstarren. Dagegen führte eine längere Einwirkung heifser oder kochender Alkalien zu einem völligen Zerfall des Moleküls in Benzoësäure, freies Phenylhydrazin neben unverändertem Acetylphenylhydrazin und essigsaurem Natrium; dies ist indes nicht weiter auffällig, da ja die Säureamide selbst durch diese Reagentien sehr leicht unter „Verseifung“ in Säuren übergehen und selbst Acetylphenylhydrazin, wie vorher bemerkt, keineswegs gegen heifse Alkalilösungen beständig ist.

Im Gegensatz zu den von Biltz und Mitarbeitern u. a. beschriebenen Körpern scheint sich das Benzamidderivat durch Wasser selbst bei längerem Kochen nur in geringem Mafse zu zersetzen, denn es gelingt ohne Schwierigkeit, durch Kristallisation aus heifsem Wasser schöne prismatische Nadeln zu gewinnen.

In verdünnter kalter Salzsäure löst es sich glatt und leicht auf, jedoch konnte ich durch Verdunsten der Lösung in der Kälte kein salzsaures Salz isolieren; als Rückstand blieb die unveränderte Substanz. Auffallend war es, dafs selbst beim Einleiten trockner gasförmiger Salzsäure in eine Lösung der Benzamidverbindung in absolutem Äther oder wasserfreiem Benzol kein beständiges Salz erhalten werden konnte; alle diesbezüglichen Versuche führten zu keinem brauchbaren Resultat.

Diese Beobachtung erscheint mir wichtig für die Beurteilung der Konstitution, auf die ich weiter unten etwas näher eingehen möchte.

---

1) Das Präparat war von Kahlbaum durch Vermittlung der Firma: Dr. Bender und Dr. Hobein, München, bezogen.

In Schwefelsäure ist die Benzamidverbindung schwerer löslich als in Salzsäure und zwar anscheinend in einem von der Konzentration des Lösungsmittels abhängigen Maſse: in 15—20 prozentiger ist die Löslichkeit sehr gering; in 33 prozentiger dagegen schon ziemlich beträchtlich.

Längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure führt, unter gleichzeitiger Verseifung des Benzamids in Benzoësäure, zu gleichen Spaltungsprodukten, wie längeres Erwärmen der Verbindung mit Alkalien.

Alle Versuche, durch Erhitzen der Substanz für sich über freier Flamme oder mit Eisessig, ja selbst mit Essigsäureanhydrid eine Wasserabspaltung herbeizuführen, schlugen fehl: fast immer kristallisierte das Ausgangsprodukt unverändert aus der erkalteten Lösung oder es trat weitergehende Zersetzung ein.

Da die groſse Leichtigkeit, mit der die Benzamidverbindung sich in verdünnter Salzsäure löst, auf basische Eigenschaften der unverändert gebliebenen $—NH_2$-Gruppe des Säureamids zurückzuführen war, wurde versucht, das Vorhandensein derselben durch Kondensation mit Benzaldehyd, durch Acetylierung oder Überführen in die —OH-Gruppe mittelst salpetriger Säure nachzuweisen. Allein, alle in diesem Sinne angestellten Versuche waren negativ. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure in verdünnter salzsaurer Lösung auf den Benzamidkörper zeigte sich wiederum die Ähnlichkeit im Verhalten mit freiem Benzamid: in der Kälte ist er gegen salpetrige Säure beständig, was ganz allgemein für die Säureamide zu gelten scheint (vgl. Anm.).

In der Wärme allerdings traten Zersetzungserscheinungen auf unter Bildung von Nebenprodukten, deren Natur nicht aufgeklärt wurde.

Bei dem Versuch, durch Acetylchlorid in wasserfreiem Chloroform eine Acetylierung dieser Amidogruppe zu erreichen, beobachtete ich die glatte Spaltung wie mit konzentrierten Säuren, naturgemäſs mit dem Unterschied, daſs kein freies Phenylhydrazin entstand.

Die glatte Bildung des Benzamidderivates, sowie seine relativ groſse Beständigkeit lieſs mit groſser Sicherheit darauf schlieſsen, daſs diese Additionsreaktion allgemein für Säureamide zutreffen werde. Indes hat diese Erwartung sich nicht erfüllt, denn nur beim Salicylamid und Thiobenzamid lieſs sich bisher das Vorhandensein analoger Verbindungen nachweisen, eine einwandsfreie Darstellungsmethode für diese Derivate konnte ich trotz häufiger Versuche noch nicht auf-

---

Anm.: Vgl. Beilstein, Teil I pag. 1234: Gegen salpetrige Säure scheinen die Säureamide viel beständiger zu sein als die Alkoholbasen, wenigstens wird Acetamid in der Kälte von salpetriger Säure nicht angegriffen.

finden. Merkwürdig ist, dafs die aus Thiobenzamid und Salicylamid erhaltenen Verbindungen schon durch Kochen mit Wasser zerfallen, während zu erwarten war, dafs z. B. letztere beständiger als die aus Benzamid sein werde.

Die Untersuchung wurde auch auf andere Amide ausgedehnt, allerdings nur in der für das Benzamid beschriebenen Weise. So wurden immer molekulare Mengen des Amids mit Acetylphenylhydrazin geschmolzen oder beide Komponenten in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurden sowohl kernsubstituierte Phenylhydrazin- und Benzamidderivate, wie auch alkylierte Säureamide dem Studium unterworfen. Als Beispiele mögen dienen: Mono- und Diätylbenzamid, Diisobutylbenzamid, p-Oxy-, p-Nitro-, o-Amido-(Anthranilsäure-)amid, p-Toluylsäure-, Phenylacetamid und Acetamid.

Von den kernsubstituierten Phenylhydrazinen: p-Nitro- und p-Bromphenylhydrazin, sowie die Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Auch die Versuche, Propionylphenylhydrazin an Stelle von Acetylphenylhydrazin mit Benzamid zur Reaktion zu bringen, verliefen unerwarteterweise resultatlos. Welche Gründe dafür mafsgebend sind, vermochte ich bisher nicht zu erforschen.

Ähnlichen Angaben, aus denen hervorgeht, dafs eine Reaktion, welche für einen einzelnen Vertreter einer Klasse von Substanzen aufgefunden wurde, bei der Verallgemeinerung auf seine Homologen plötzlich versagt, begegnet man in der Literatur häufiger. Titherley[1]) z. B. fand, dafs Acetamid mit Natriumbromid (oder Natriumjodid) eine molekulare Verbindung gibt, indem zwei Moleküle des Acetamids mit einem Molekül Bromnatrium (oder Jodnatrium) sich vereinigen zu:

$$[2CH_3.CO.NH_2].NaBr$$

(und entsprechend:

$$[2CH_3.CO.NH_2].NaJ).$$

Andere Haloïdverbindungen des Kaliums oder Natriums mit Acetamid konnte er nicht erhalten. Oder, um ein anderes Beispiel anzuführen: Wislicenus und Scheidt[2]), welche — wie vorher angeführt — beobachtet hatten, dafs Phenylhydrazin in ätherischer Lösung bei 0° sich an Oxalessigester leicht addieren lasse, konnten keineswegs bei allen anderen Ketoestern zu analogen Derivaten gelangen.

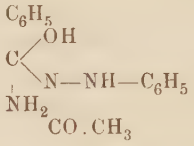
---

1) Proceedings Chem. Soc. 17, 29—31; Centralblatt [1901] I, 677—678.

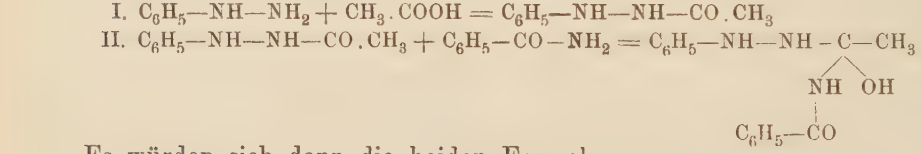
2) Ber. 24, 3006 [1891].

Die entsprechende eigentümliche Beobachtung machte Sachs[1]) bei seinen Versuchen über die Kondensation von Phtalimid mit Aldehyden, auf die ich weiter unten nochmals zu sprechen komme: Während alkoholische Lösungen von Phtalimid und überschüssigem Formaldehyd mit Leichtigkeit unter Bildung eines Oxymethylenphtalimides reagierten, ergaben alle Versuche, Phtalimid mit anderen Aldehyden in analogem Sinne zu kondensieren, ein negatives Resultat.

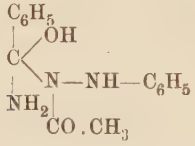
Für die Konstitution des Benzamidderivates läfst sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials kein sicherer Schluſs ziehen. Trotzdem sein Verhalten mit der Formel eines Benzamidacetylphenylhydrazinhydrates im allgemeinen in Einklang zu bringen ist:



möchte ich doch auf Grund speziell zweier Beobachtungen auch die Ansicht in Erwägung ziehen, wonach in ihm ein Additionsprodukt von Benzamid an die Carbonyldoppelbindung des Acetylphenylhydrazins zu erblicken ist. Der Bildungsvorgang wäre dann folgendermafsen zu formulieren:

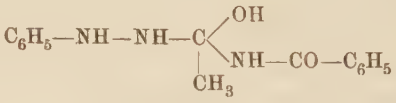


Es würden sich dann die beiden Formeln:



III.

und



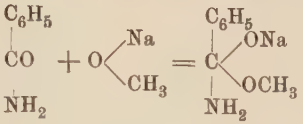
IV.

einander gegenüberstehen.

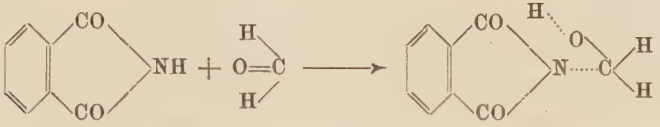
Die wichtigste Beziehung, in der sie sich von einander unterscheiden, ist das Vorhandensein der freien Amidogruppe in Formel III, die eine leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure erklärbar macht. Zu gunsten dieser Konstitutionsauffassung spricht aufser der Analogie mit den schon vorher angeführten Derivaten von Wislicenus, Nef

1) Ber. 31, 3230 [1898].

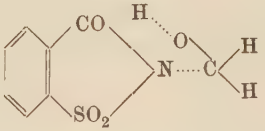
u. A. auch die von Cohen und Archdeacon[1]) beobachtete Addition von Natriummethylat an Benzamid zu einer ihrer Konstitution nach bisher allerdings noch unbekannten Zusammensetzung. Allem Anschein nach ist die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen:



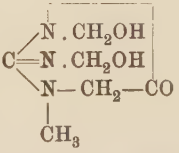
Formel III gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bei der von Sachs[2]) beschriebenen Kondensation von Phtalimid mit Formaldehyd zu einer Oxymethylenverbindung annimmt, dafs sich die infolge zweier benachbarter Carboxyle sehr beweglich gewordene Imingruppe an die Carbonyldoppelbindung des Formaldehyds angelagert habe:



Dieser Fall steht keineswegs vereinzelt da. Ungefähr zwei Jahre danach erhielt Maselli[3]) aus Benzoylsulfimid und Formaldehyd das analoge Produkt:



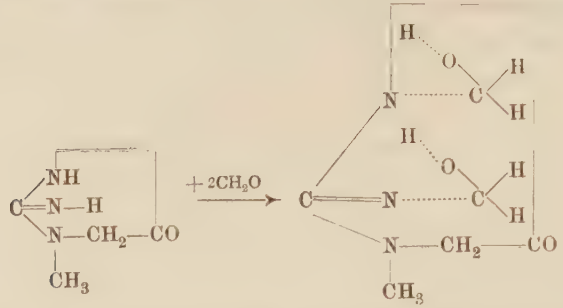
und vor wenigen Wochen fand Jaffe[4]), dafs die Einwirkung überschüssigen Formaldehyds auf Kreatinin zu einer Verbindung führe, welcher die Konstitution:



mit gröfster Wahrscheinlichkeit zukomme. Der Vorgang läfst sich auch hier am besten so verstehen, dafs jede der beiden im Kreatinin

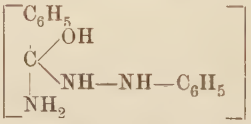
1) Chem. Soc. 69, 91—96 [1896]; Centralblatt I 699 [1896].
2) Ber. 31, 1225, 3230 [1898].
3) Gazz. chim. ital. 30, (2) 31 [1900].
4) Ber. 35, 2896 [1902].

vorhandenen Imingruppen sich an je ein Molekül Formaldehyd addiert hat im Sinne der Formeln:



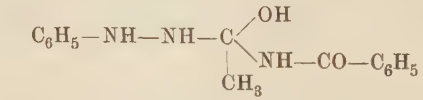
Dasselbe Dioxymethylenkreatinin entsteht auch aus Kreatin, wobei der Kondensation eine Wasserabspaltung zu Kreatinin voranzugehen scheint.

Gegen die Formel III läfst sich aber andererseits anführen, dafs alle zum Nachweis einer freien Amidogruppe angestellten Versuche resultatlos verliefen. Ich bin mir indessen wohl bewufst, dafs dieser Einwand nicht stichhaltig ist, da ja die Säureamide bekanntermafsen nicht ohne weiteres acylierbar sind und ein Ersatz von $—NH_2$ durch —OH in der Kälte mit salpetriger Säure nicht erreichbar ist. Aufserdem aber war es auffallend, dafs Benzamid und Phenylhydrazin für sich allein nicht unter Bildung eines Additionsproduktes reagierten, welchem dementsprechend die Konstitution:



zuzuschreiben wäre. Es scheint daher ein Gelingen der Reaktion mit der Anwesenheit von Essigsäure resp. Acetylphenylhydrazin eng verknüpft zu sein.

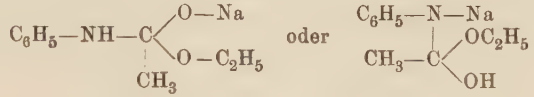
Diese Gründe lassen die andere Anschauung (Formel IV), wonach sich Benzamid an die Carbonyldoppelbindung des Acetylphenylhydrazins addiert hat zu Benzamidacetylphenylhydrazin:



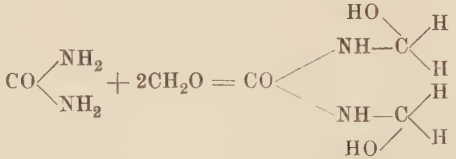
viel wahrscheinlicher erscheinen, um so mehr, als eine derartige Anlagerung des Benzamids an Carbonylgruppen nicht analogielos wäre.

So erhielt Jacobsen[1]) beim Erwärmen von Chloral mit Benzamid ein Additionsprodukt, das aus heifsem Wasser umkristallisierbar ist; erst bei längerem Kochen damit zerfällt es wieder in seine Komponenten.

Cohen und Archdeacon[2]) zeigten, dafs die Carbonylgruppe der Säurereste imstande ist, Natriumaethylat oder -methylat zu addieren: z. B. entsteht aus Acetanilid und Natriumaethylat in ätherischer Lösung eine Verbindung, für welche die genannten Forscher folgende zwei Formeln in betracht ziehen:



Ähnliche Verbindungen erhielten sie mit Benzanilid. Weitere Beweise für diese letztere Auffassung, wonach der in Rede stehenden Verbindung die Konstitution eines Benzamidacetylphenylhydrazins zukommen würde, möchte ich auch in der neuerdings mehrfach beobachteten Kondensation von Amidogruppen mit Formaldehyd sehen. So gelang es Goldschmidt[3]), aus Harnstoff und überschüssigem Formaldehyd in alkalischer Lösung einen amorphen weifsen Niederschlag zu erhalten, dessen Bildung nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

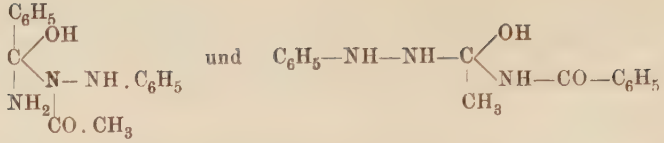


Sehr grofs ist die Beständigkeit dieser Verbindung indes nicht; denn schon durch heifses Wasser wird sie unter Abspaltung von Formaldehyd teilweise zersetzt. Auch an der Luft zersetzt sie sich schon langsam unter Abgabe von Aldehyd, Eigenschaften, die ich in analogem Sinne bisher beim Benzamidderivat nicht beobachtet habe.

Eine endgiltige Entscheidung zwischen den beiden für die Konstitution des Benzamidderivates in betracht gezogenen Formeln:

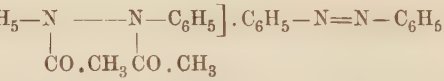
---

1) Ann. 157, 245 [1871].
2) Chem. Soc. 69, 91—96; Chem. News 73, 81; Centralblatt [1896] I, 699.
3) Centralblatt [1898] II, 523; Patentblatt 19, 377 D. R. P. 97164.



und

möchte ich vorderhand noch nicht treffen, weil das bisher vorliegende Material dazu nicht ausreichend erscheint. Vielleicht darf man in der Reaktion des Benzamids (und seiner zwei Analoga) mit Acetylphenylhydrazin vorläufig nur eine „molekulare Verbindung“ sehen, wie sie z. B. Freundler und Béranger[1]) am Diacetylhydrazobenzol — auffallenderweise nur bei diesem allein — beobachteten, das sich mit Azobenzol molekular verbindet zu:



während z. B. weder freies Hydrazobenzol noch seine Monoacetylverbindung noch Acetanilid im gleichen Sinne sich mit Azobenzol vereinigen lassen.

---

1) Académie des Sciences: Paris, Sitzung vom 24. Febr. 1902. Vgl. Chem.-Ztg. Nr. 21 pag. 231. Referat [1902].

Experimenteller Teil.

Benzamid-acetylphenylhydrazin.[1])

I. Aus Benzamid, Phenylhydrazin und verdünnter Essigsäure.

Erwärmt man 10 g Benzamid mit einem geringen Überschufs der molekularen Menge Phenylhydrazin (ber.: 8,9 g angewendet) 10 g und ca. 100 ccm verdünnter Essigsäure ohne Rückflufskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der alsdann rotbraun gefärbten Lösung bei langsamem Erkalten das Reaktionsprodukt in reichlicher Menge in derben prismatischen Kristallen aus, bei schnellem Erkalten meist in Form eines hellbraunen, bald erstarrenden Öles (10 g).

Aus dem stark eingedampften Filtrat kann man nach vorheriger Neutralisation der Essigsäure mit Sodalösung den gröfsten Teil des noch in Lösung befindlichen neuen Körpers 7,5 g kristallisiert erhalten, wenn man die Reaktionsflüssigkeit unter gleichzeitiger Kühlung durch Eis einige Zeit sich selbst überläfst. Bei weiterem Eindampfen wurden noch 2—3 g gewonnen; das schliefslich restierende Filtrat indes wegen etwaiger Verunreinigung mit Acetylphenylhydrazin verworfen.

Die so erhaltenen 20 g Rohprodukt wurden nach vorherigem Kochen mit Tierkohle aus ca. 75—80 g Benzol ohne Zusatz von Ligroïn[2]) umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 18 g.

Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 105—105,5°.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Körpers ergaben folgende Resultate:

---

1) Vgl. auch Buhlmann und Einhorn: Ber. 34, 3788 [1901].
Mit dieser Bezeichnung soll nicht die Konstitution ausgedrückt werden.

2) loc. cit. pag. 3793: Ein Zusatz von Ligroïn ist nicht unbedingt erforderlich.

I. 0,1470 g Substanz gaben 0,3578 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
II. 0,17885 g „ „ 0,4367 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.
III. 0,1548 g „ „ 22,2 ccm N (20° und 717 mm).

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_2N_3$:

	C	H	N
Berechnet:	66,42 %	6,27 %	15,49 %
Gefunden: I.	66,38 %	6,45 %	15,45 %
„ II.	66,59 %	6,47 %	—

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der von Beckmann angegebenen Methode durch Siedepunktserhöhung in Benzollösung ausgeführt.

1,2683 g Substanz in 21,8 g Benzol ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,6039°. Konstante K = 2,7 [Kohlrausch]).

Berechnet: Mol. = 271.
Gefunden: Mol. = 260.

Das Benzamidacetylphenylhydrazin ist löslich in absolutem Alkohol, Sprit, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Aceton. Ziemlich leicht löslich in Benzol und heifsem Wasser, durch welches es nicht zersetzt zu werden scheint, schwer löslich in kaltem Benzol, Ligroïn und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Zum Umkristallisieren eignet sich am besten ziemlich viel Benzol, doch gelang es auch aus Aceton durch Abdunsten, sowie aus heifsem Wasser und Essigsäureanhydrid prächtige Kristalle zu erhalten.

Ammoniak, ziemlich starke Soda- oder Natriumhydroxydlösung läfst die Verbindung — selbst in der Wärme, sofern sie nur kurze Zeit darauf einwirkt — unverändert. Die Bildung eines Natriumsalzes wurde nicht beobachtet. Denn erhitzt man damit das Benzamidacetylphenylhydrazin, so schmilzt es zu einem hellbräunlichen Öl, ohne sich indes zu lösen und wird beim Erkalten wieder fest. Der Schmelzpunkt blieb unverändert, 105—105,5°.

Kocht man die Verbindung mit Eisessig oder erhitzt sie für sich über freier Flamme, so bleibt sie unverändert. Interessanter indes ist ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren. Während sich nämlich die Substanz in wenig verdünnter Salzsäure (20 %) glatt löst und daraus unverändert kristallisiert oder mit Alkali gefällt werden kann, löste sie sich auffallenderweise in 15—20 proz. Schwefelsäure nur sehr wenig, in beträchtlicher Menge dagegen in 33 proz. Kocht man mit verdünnter 20 proz. Salzsäure, so tritt schon nach ganz kurzer Zeit

Spaltung ein und aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten salzsaures Phenylhydrazin vom Smp. 245°.

In verdünnter Oxalsäure ist das Benzamidacetylphenylhydrazin nicht löslich, wohl aber in verdünnter Essigsäure. In kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, löst es sich unter Erwärmung, läfst sich aber, wenn man sofort mit Eis versetzt, daraus fast unverändert wieder isolieren.

Kalte reine Salpetersäure löst es spielend leicht, jedoch tritt sehr schnell totale Zersetzung ein unter Bildung eines dunkelgefärbten Öles und gleichzeitiger stürmischer Entwicklung von Stickoxydgasen.

Sein Verhalten zu Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure, wobei intensive prachtvolle Rotfärbung eintritt, beweist ebenfalls, dafs das Benzamidacetylphenylhydrazin als ein Säurehydrazidabkömmling aufzufassen ist.

II. Aus Benzamid, Acetylphenylhydrazin und verdünnter Essigsäure.

1 g Benzamid wurde mit der molekularen Menge Acetylphenylhydrazin (1,3 g) in ca. 10 ccm verdünnter Essigsäure (analog der früheren Darstellung) 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde durch Zusatz von etwas Wasser und festem Kaliumcarbonat aus der schwach essigsauer gemachten Lösung durch Einstellen in Eis 1,4 g der neuen Verbindung gewonnen, aus dem eingeengten Filtrat 0,4—0,5 g.

Das Rohprodukt war fast analysenrein, da durch die Anwendung von Acetylphenylhydrazin die von freiem Phenylhydrazin herrührenden Zersetzungsprodukte verbunden mit einer starken Braunfärbung der Lösung nur in verschwindend kleiner Menge auftraten. Aus Benzol umkristallisiert, gab es den Schmelzpunkt der reinen Base von 105° und erwies sich sowohl dadurch wie durch die „Mischprobe“ mit dem früher erhaltenen als Benzamidacetylphenylhydrazin.

III. Aus Benzamid durch Schmelzen mit Acetylphenylhydrazin.

Noch glatter und in nahezu quantitativer Ausbeute gelingt es, das Benzamidacetylphenylhydrazin darzustellen, wenn man die beiden Komponenten, aus denen es besteht, mit einander über freier Flamme kurze Zeit schmilzt und zum Sieden erhitzt.

Neben ganz geringen Mengen von Benzonitril, die durch den Geruch deutlich erkennbar waren, erhielt ich nach dem Erkalten 2,0 g (aus 1 g Benzamid) fast analysenreinen Produktes, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol den Smp. 105—105,5° hatten.

Auch hier bewies die Mischprobe mit dem auf anderen Wegen dargestellten Benzamidderivat einwandsfrei die völlige Identität derselben.

Spaltung des Benzamidderivates.

Quantitativer Versuch mit 20 proz. Salzsäure.

1 g reines Benzamidacetylphenylhydrazin läfst man mit 5 ccm ca. 20 proz. Salzsäure während einer Stunde über freier Flamme am Rückflufskühler kochen. Die erkaltende Lösung erstarrt zu einem festen Kristallbrei, der nach Zusatz von etwas Wasser 3—4mal mit Äther extrahiert wird.

Nach dem Verdunsten hinterblieb neben der zu erwartenden Benzoësäure am Geruch unzweideutig kenntliche freie Essigsäure.

Nach Zusatz von etwas Wasser und einem Überschufs gewöhnlicher Sodalösung wurde der Atherrückstand im Scheidetrichter längere Zeit geschüttelt, bis alle Benzoësäure gelöst war, alsdann mehrmals ausgeäthert. Als Rückstand blieb nur eine geringe Menge eines braunen, in der Kälte nicht fest werdenden Öles, welches anscheinend aus Zersetzungsprodukten des Phenylhydrazins bestand.

Das infolge des Ausschüttelns mit Äther nunmehr wasserklar gewordene, die Benzoësäure enthaltende alkalische Filtrat wurde etwas eingedampft und durch überschüssige verdünnte Salzsäure die Benzoësäure gefällt und nach dem Trocknen auf Ton aus ungefähr 10 bis 15 ccm Wasser umkristallisiert. Die so erhaltene reine weifse Säure (gefunden 0,4 g, berechnet 0,45 g) schmolz bei 121—121,5°.

Zum Nachweis der Essigsäure, deren Quantität nicht genau festgestellt wurde, benutzte ich die Reaktion des Natriumacetates mit Arsentrioxyd. Zu dem Zwecke wurde die mit etwas gelöster Benzoësäure verunreinigte salzsaure Lösung alkalisiert und zur Trockene verdampft, eine Probe des Rückstandes mit Arsentrioxyd innig vermischt und bis zur eben beginnenden Reaktion erhitzt. Das Auftreten des üblen Kakodylgeruches bewies die Anwesenheit der Essigsäure.

Das saure Filtrat I wurde nach fünfmaligem Ausäthern — bis eine Probe keinen wägbaren Rückstand mehr hinterliefs — mit festem Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und das dabei frei werdende Phenylhydrazin mit Äther erschöpfend extrahiert. Der nach dem Abdunsten bleibende Rückstand roch zweifellos nach Phenylhydrazin und wurde — im Eis — nach kurzer Zeit fest.

Ausbeute: gefunden: 0,2 g.
„ berechnet: 0,39 g.

Zur Identificierung wurde es in alkoholischer Lösung mit einem geringen Überschufs von Benzaldehyd versetzt. Fast momentan schied sich das gelblich gefärbte Benzalphenylhydrazon aus der Lösung ab. Das nach einigem Stehen isolierte und auf Ton getrocknete Produkt wurde aus etwas verdünntem Sprit umkristallisiert. Die so erhaltenen hellgelben Nädelchen schmolzen bei 155° (unter langsamer Gasentwicklung).

Spaltung durch konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salzsäure in der Kälte: Nachweis des Benzamids.

Die Spaltung des Benzamidacetylphenylhydrazins durch konzentrierte Säuren in der Kälte hatte den Zweck, Benzamid in Substanz darin nachzuweisen. Bekanntlich werden Säureamide durch konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salzsäure in der Kälte nicht verseift.

1 g reinen Benzamidderivates wurde unter Kühlung von aufsen mit ca. 3—4 ccm konzentrierter Säure übergossen und bis zur völligen Lösung digeriert. Nach 1—2 Stunden begannen sich Kristalle abzuscheiden, deren Menge allmählich zunahm. Als die Flüssigkeit nach mehreren Tagen fast ganz fest geworden war, wurde sie auf Eis gebracht, mit Äther dreimal durchgeschüttelt und der Ätherinhalt isoliert. Das restierende Produkt — wiederum reichlich freie Essigsäure enthaltend — wurde zur Entfernung dieser und etwaiger Mengen von Benzoësäure mit kalter Natriumcarbonatlösung digeriert und ausgeäthert, wobei sich 0,4 g trockenen Rückstandes ergaben, der sich schon durch die charakteristische Briefkuvertform der Kristalle als Benzamid erwies. Aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, kamen die charakteristischen Tafeln des Benzamids in 2—3 mm langen Kristallen heraus, ebenso aus wenig Sprit. Der Schmelzpunkt beider Proben lag bei 128—129° und blieb es auch, als das wieder erstarrte Produkt nochmals verflüssigt wurde.

Eine daneben ausgeführte Kontrollschmelzpunktsbestimmung mit käuflichem Benzamid (von Kahlbaum)[1]) ergab scharf den gleichen Schmelzpunkt.

Einwirkung von Acetylchlorid in wasserfreiem Chloroform auf das Benzamidderivat.

1 g in ca. 20 g über Chlorcalcium destilliertem Chloroform gelöstes Benzamidacetylphenylhydrazin wurde mit einem grofsen Über-

1) Bezogen durch die Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München.

schufs von Acetylchlorid (2 g) am Rückflufskühler gekocht, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen (ca. eine Stunde).

Destilliert man alsdann am absteigenden Kühler den Überschufs des Chloroforms und Acetylchlorids ab, so bildet der Rückstand beim Erkalten eine feine kristallinische Abscheidung, in welcher deutlich die Tafeln des Benzamids erkennbar waren. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde dreimal mit Äther extrahiert, etwaige Spuren von Salzsäure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt und der Ätherinhalt isoliert. Der Rückstand bestand aus ca. 0,5 g Benzamid, das frei von Acetylphenylhydrazin war, wie die Probe mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure scharf bestätigte.

Das saure Filtrat wurde mit festem Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und nur einmal ausgeäthert. Schon beim Abdunsten des Äthers schied sich aus ihm ein gelblichweifses Öl ab, das — wie erwartet — nicht nach Phenylhydrazin roch, in Eis gesetzt und kurze Zeit digeriert, in weifsen Kristallen vom Smp. 127° erstarrte. Aus Benzol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt nur wenig: 128° (Lit. 128,5°). Schon hieraus ergab sich, dafs Acetylphenylhydrazin vorlag; das Eintreten der Bülow'schen Reaktion mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure bewies dies vollends.

Spaltung durch Alkalien.

Trotz der unerwarteten Beständigkeit des Benzamid-acetylphenylhydrazins gegen kurze Einwirkung von Alkalien gelingt es doch, durch längeres Kochen mit Natronlauge eine völlige Spaltung in die Ausgangsprodukte zu erreichen: wenn man nämlich 1 g der Verbindung mit 2,5 g Natronlauge gelöst in 25 g Wasser übergiefst und einige Zeit (ca. eine Stunde) auf dem Wasserbade erwärmt, so nimmt die Flüssigkeit bald eine braune Färbung an und gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak, der am Geruch und mit feuchtem Curcumapapier in reichlicher Menge nachgewiesen wurde.

Der erkalteten Lösung wurde durch 4—5maliges Ausäthern ein bräunlichgelbes, zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur fest werdendes Öl (0,15 – 0,20 g) entzogen. Schon der Geruch bewies, dafs Phenylhydrazin — wenn auch nicht in reiner Form — vorlag. Es schien, als wenn die Beschaffenheit, sowie die Quantität desselben abhängig sei von der Länge der Erwärmung und der Konzentration des Alkalis. Gleichwohl konnte aus dem öligen Rückstande mit Benzaldehyd in absolut alkoholischer Lösung das Benzylidenphenylhydrazon

in tadellos reinen gelblichen Nädelchen vom Smp. 155—155,5° erhalten werden.

Inwieweit dabei gleichzeitig Acetylphenylhydrazin verändert wird, wurde nicht genauer untersucht, da diese Spaltungsversuche zu einer Zeit vorgenommen wurden, als die Konstitution des Benzamidacetylphenylhydrazins, vor allem der Ort der Acetylgruppe noch nicht völlig aufgeklärt war.

Wie ein Kontrollversuch mit Acetylphenylhydrazin und der gleichen Menge Alkali zeigte, wird in der angegebenen Zeit nur ein Teil in freies Phenylhydrazin und essigsaures Natrium gespalten. Daraus erklärt sich die geringe Reinheit und Ausbeute an freiem Phenylhydrazin bei der Spaltung des Benzamidderivates. Aus dem alkalischen Filtrat wurden durch Ansäuern ungefähr 0,5—0,6 g Benzoësäure wie früher isoliert; der Schmp. lag bei 121—122°. Ebenso der einer „Mischprobe" mit reiner Benzoësäure.

Benzamid und Phenylhydrazin-p-sulfosäure.

[Analog den Angaben von Biltz, Maué und Sieden[1])].

Als 1,55 g Benzamid (theoret. Menge) und 1 g Phenylhydrazin-p-sulfosäure in heifsem Wasser gelöst, zusammengegeben wurden, schied sich unverändert Benzamid neben Sulfosäure ab; das gleiche war der Fall, als es $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Denn aus der erkalteten Lösung liefs sich durch sechsmaliges Extrahieren mit Äther oder glatter Essigäther fast alles Benzamid unverändert zurückerhalten (1,5—1,6 g) und als solches nicht nur durch den Smp. 128°, sondern auch durch die Mischprobe mit käuflichem Benzamid identificieren.

In dem wässrigen Filtrat war die bis 255° nicht schmelzende Sulfosäure geblieben. Es war demnach keine Reaktion eingetreten.

Auch die Versuche, durch längeres Erwärmen der rotbraunen Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade zu einem besseren Ergebnis zu kommen, waren erfolglos.

Ich änderte daher die Bedingungen und versuchte, mit Hilfe verdünnter Essigsäure als Kondensationsmittel zu einem dem Benzamidacetylphenylhydrazin entsprechenden in p-Stellung sulfurierten Körper zu gelangen. So wurden 1,6 g Benzamid mit ca. 30 ccm verdünnter Essigsäure und 1 g Phenylhydrazin-p-sulfosäure drei Stunden auf kochendem Wasserbade sich überlassen. Indes — sowohl die saure

1) Ber. 35, 2000 [1902].

wie alkalisch gemachte Lösung gaben Benzamid unverändert an Äther ab. Gleichzeitig war etwas Benzamidacetylphenylhydrazin entstanden, wie an dem Eintreten der Bülow'schen Reaktion mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure erkennbar war.

o-Oxybenzamid-(Salicylamid-)acetylphenylhydrazin. (?)

Trotzdem es mir nicht gelungen ist, eine einwandsfreie Methode zur Darstellung dieses Körpers zu geben, aber sein Vorhandensein nachgewiesen zu haben glaube, möchte ich die dazu gehörigen Daten hier folgen lassen. Das gleiche gilt mutatis mutandis vom Thiobenzamidderivat.

Bringt man unter den früher mehrfach angegebenen Bedingungen 1 g Salicylamid mit 1 g Phenylhydrazin (berechnet 0,8 g) in nicht zu verdünnter Essigsäure zur Reaktion, so erhält man beim Erkalten ein in langen flachen zugespitzten Nadeln schnell erstarrendes Öl (ca. 1,6 g). Aus Benzol mehrfach umkristallisiert, lag der Schmelzpunkt meist bei 98—99°.

Die Analyse ergab, dafs in der Tat das gesuchte Reaktionsprodukt vorzuliegen schien, dafür sprach aufserdem der ungefähr analog der Benzamidverbindung um ca. 20—30° erniedrigte, ziemlich scharfe Schmelzpunkt. Da aber letzteres identisch wäre mit den für Salynitril angegebenen, so seien, trotzdem dessen Bildung auf diesem Wege wohl ausgeschlossen erscheint, die Zahlenwerte für diesen Körper hier mit angeführt.

0,1540 g Substanz gaben 21,1 ccm N bei 723 mm und 20°.
0,1696 g „ „ 0,3876 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3N_3$:

	C	H	N
Berechnet:	62,71 %	5,92 %	14,63 %
Gefunden:	62,33 %	5,43 %	14,89 %

Berechnet für C_7H_5ON (Salynitril):

	C	H	N
Berechnet:	70,58 %	4,20 %	11,76 %

In absolutem Alkohol, Sprit und Methylalkohol ist die Verbindung in der Kälte leicht löslich, warm sehr leicht löslich; nicht leicht löslich dagegen in kaltem Chloroform, schwer löslich in Äther und sehr schwer löslich in Ligroïn.

Der gleiche annähernd bei 98° schmelzende Körper bildet sich auch, wenn man molekulare Mengen von o-Oxybenzamid kurze Zeit

mit Acetylphenylhydrazin schmilzt; doch war auch hier das mit Benzol oder anderen organischen Lösungsmitteln isolierte Produkt nicht völlig rein darstellbar.

Eigentümlicherweise konnte ich aber Salicylamid und Acetylphenylhydrazin in verdünnter Essigsäure bei Wasserbadtemperatur gar nicht mit einander in Reaktion bringen.

Thiobenzamid und Phenylhydrazin.

In der für Benzamid angegebenen Weise wurden molekulare Mengen Thiobenzamid und Phenylhydrazin 2—3 Stunden mit verdünnter Essigsäure erwärmt; beim Erkalten erstarrte die Reaktionsmasse vollständig zu einem festen Kristallbrei.

Isoliert und auf Ton getrocknet schmolz das Rohprodukt bei 70—77°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmp. auf 83—85°. Eine aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierte Probe zeigte den Smp. 85—87°; erkalten gelassen und wieder erstarrt schmolz sie abermals zwischen 85 und 87° unter geringer Gasentwicklung; die Farbe der reinen Substanz war gelblichweifs.

Die Analyse des Körpers läfst auch hier auf eine eingetretene Reaktion schliefsen, denn:

0,1826 g Substanz gaben 25 ccm N (bei 19,5° und 723,5 mm); dem entsprechen:

Berechnet: 14,63 % N.
Gefunden: 14,91 % N.

Als aber ein anderer Teil zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aus Wasser umkristallisiert werden sollte, stieg der Schmelzpunkt infolge Zersetzung auf 110—125°, was auf frei gewordenes Thiobenzamid und Acetylphenylhydrazin (Smp. 114 resp. 128,5°) deutet.

Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Benzol. In Ligroïn erhitzt, wird der Körper flüssig, ohne sich in wahrnehmbarer Menge darin zu lösen. In Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Pyridin und Essigäther ist er leicht löslich. Ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Alfred Einhorn, auf dessen Anregung hin und unter dessen stets liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, und Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer meinen ergebensten Dank auszusprechen für das meinen Untersuchungen entgegengebrachte wohlwollende Interesse.

Abkürzungen.

Ann. d. Chem.	= Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ber.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Centralblatt	= Chemisches Centralblatt.
Gazz. chim. ital.	= Gazetta chimica italiana.
Journ. prakt. Chem.	= Journal für praktische Chemie.
Chem. Soc.	= Journal of the Chemical Society. London.
Chem. News	= Chemical News.
Proceedings chem. Soc.	= Proceedings of the Chemical Society. London.

Anmerkung: Bei der Drucklegung dieser Arbeit wurden die am 1. Januar 1903 in Kraft getretenen Änderungen der neuen deutschen Rechtschreibung nach Möglichkeit berücksichtigt.

Lebenslauf.

Ich, Otto Ludwig Buhlmann wurde am 26. Oktober 1877 zu Berlin geboren und in evangelischem Glauben erzogen. Ich absolvierte das Ascanische Gymnasium zu Berlin, das ich am 8. September 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliefs, und wandte mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie (Physik und Botanik) zu und zwar nach einander in Berlin, Freiburg im Breisgau und München, wo ich meine Studien beendete.

Hier bestand ich im Mai 1899 das Verbandsexamen, im Juni 1900 das Doctorandum und wurde am 22. Dezember 1902 auf grund meiner Arbeit: „Zur Kenntnis des Anthranils und Benzamids“ nach Ablegung des mündlichen Doktorexamens mit der Note ‚magna cum laude‘ zum „Doctor philosophiae“ promoviert.

Meine wissenschaftliche Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Dozenten:

In Berlin:

Blasius, Emil Fischer, Friedheim, Rosenheim, Warburg.

In Freiburg i. Br.:

Claus (†), Himstedt.

In München:

v. Baeyer, Dieckmann, Einhorn, Giesenhagen, Goebel, v. Groth, Hilger, K. A. Hofmann, Königs, v. Lommel (†), Lassar-Cohn, Muthmann, Röntgen, Rothmund, Rothpletz, Solereder, J. Thiele, Willstätter, v. Zittel.

Allen diesen Herren werde ich mich stets zu Dank verpflichtet fühlen.